

Zur Kenntniss eines
stabilen Silaethens

GeRhArD WAgNEr

*Diss
München
1905*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Zur Kenntnis eines stabilen Silaethens

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwigs-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Gerhard Wagner
aus
Ingolstadt

1985

Tag der mündlichen Prüfung: 1.3.1985

1. Berichterstatter: Prof. Dr. N. Wiberg

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Für Irmi

Kathrin, Florian oder Felicitas

Die Experimente zu dieser Arbeit wurden von Januar 1981 bis Oktober 1984 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von

Prof. Dr. N.Wiberg

durchgeführt, dem an dieser Stelle für seine erfahrene Förderung und kritische Anteilnahme gedankt sei.

Den Mitstreitern auf dem Gebiet exotischer, um nicht zu sagen unglaublicher Moleküle, Geerd, Humbert, O.S. ∞ , Metrosch, Kalas, koreanischer Kim, danke ich für ihre kameradschaftliche Auffassung der wissenschaftlitärischen Umtriebe.

Für die zeitweilige Mitarbeit an meiner Aufgabe danke ich den Herren E.Kühnel, G.Stolp sowie Frau C.Stader.

Durch ihre spektroskopischen Messungen haben Frau Ewald (Massenspektroskopie), Frau Eichin (NMR) sowie Frau Hanatschek (IR) beigetragen. Frau Moser und Herrn Schönauer danke ich für die Durchführung von Elementaranalysen, den Herren Lenke und Klinger für die fachkundige Ausführung von Glasbläserarbeiten.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung und Aufgabenstellung	1
B. Allgemeiner Teil	10
 1. <u>Auf dem Wege zu einem stabilen Silaethen</u>	 10
1.1. Die Verbindung ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH-CH}(\text{SiMe}_3)_2$	10
1.1.1. Darstellung	10
1.1.2. Charakterisierung	11
1.2. Die Verbindungen ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$, ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und ihre Umwandlung in ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$	12
1.2.1. Darstellung	12
1.2.2. Charakterisierung	14
1.2.3. Umsetzung von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CY}(\text{SiMe}_3)_2$ (Y= Br, H) mit Lithiumorganylen	15
1.3. Die Verbindungen ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CY}(\text{SiMe}_3)_2$ (Y= H, Br, Li) sowie die Thermolyse von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$	17
1.3.1. Darstellung	17
1.3.2. Charakterisierung	18
1.3.3. Thermolyse von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$	19
1.3.3.1. Thermolyse unter milden Bedingungen	19
1.3.3.2. Thermolyse unter verschärften Bedingungen	24
 2. <u>Das Tetrahydrofuranat eines stabilen Silaethens</u>	 26
2.1. Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$	26
2.1.1. Zum Mechanismus der Silaethenbildung durch Salz- eliminierung	26
2.1.2. Katalyse der Silaethenbildung unter Salzeli- minierung	28

2.2.	Charakterisierung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$	30
2.2.1.	Struktur von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$	30
2.2.1.1.	Strukturbeschreibung	31
2.2.1.2.	Strukturdiskussion	33
2.2.2.	Massenspektrum von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$	36
2.2.3.	NMR-Spektren von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$	37
2.3.	Reaktivität von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$	44
2.3.1.	Insertionsreaktionen = Additionsreaktionen	44
2.3.1.1.	Nucleophile Additionen	44
2.3.1.2.	Elektrophile Additionen	46
2.3.2.	En-Reaktionen	47
2.3.3.	Cycloadditionen	49
2.3.3.1.	{2+4}-Cycloadditionen	49
2.3.3.2.	{2+3}-Cycloadditionen	50
2.4.	Austausch von THF in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ gegen andere Donoren	54
2.4.1.	Trimethylamin als Donor	54
2.4.2.	Pyridin als Donor	55
3.	<u>Über ein stabiles Silaethen</u>	58
3.1.	Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$	58
3.1.1.	Aus $^t\text{Bu}_2\text{SiF-Cl}(\text{SiMe}_3)_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$	58
3.1.2.	Aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$	58
3.2.	Charakterisierung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$	59
3.2.1.	Struktur von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$	59
3.2.1.1.	Strukturbeschreibung	61
3.2.1.2.	Strukturdiskussion	63
3.2.2.	NMR-Spektren von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$	64
3.3.	Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$	72
3.4.	Reaktivität von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$	74

C.	Experimenteller Teil	76
1.	Arbeitsmethoden	76
2.	Meßmethoden	76
3.	Analysenmethoden	77
4.	<u>Versuchsbeschreibungen</u>	78

Versuch Nr.

1	Darstellung von Bis(tert.butyl)chlorsilan	78
2	Darstellung von Bis(tert.butyl)fluorsilan	79
3	Darstellung von Bis(trimethylsilyl)brommethan	79
4	Darstellung von Tris(trimethylsilyl)brommethan	81
5	Darstellung von Tris(trimethylsilyl)methan	81
6	Bromierung von Tris(trimethylsilyl)methan	82
7	Darstellung von Bis(trimethylsilyl)methylolithium	82
8	Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SiH}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	83
8a	Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi} \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}$ mit $t\text{Bu}_2\text{SiHF}$ in Benzol	85
9	Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	87
10	Bromierung von $t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	89
11	Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SiMe}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot x\text{THF}$	89
12	Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SiMe}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	89
13	Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SiH}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$	91
14	Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$	91
15	Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit LiBu	94
16	Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$	94
17	Darstellung von $(\text{Li}(\text{THF})_4)^+ [t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]^-$	96
18	Darstellung von $(\text{Li}(12\text{-Krone-4}))^+ [t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]^-$	97
19	Umlagerung von $(\text{Li}(\text{THF})_4)^+ [t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]^-$	99

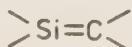
20	Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$	100
21	Bromierung von $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{Cl}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^+t\text{Bu}_2)$	101
22	Umsetzung von $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+ [t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	102
22a	Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{Cl}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{OEt}_2$	103
23	Thermolyse von $t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	104
24	Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ mit AlBr_3	104
25	Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ mit AlBr_3 und NEt_3	105
26	Thermolyse von $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+ [t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ in Et_2O bei 100°C	108
27	Thermolyse von $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+ [t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ im Massenspektrometer	108
28	Thermolyse von $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+ [t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ in Gegenwart von Butadien	109
29	Thermolyse von $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+ [t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ in Gegenwart von Isobuten	110
30	Thermolyse von $t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{Cl}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{OEt}_2$	111
31	Thermolyse von $t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{Cl}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot (12\text{-Krone-4})$	111
32	Thermolyse von $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+ [t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ in Gegenwart von Me_3SiCl	112
	Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^+t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$	
33	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^+t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit H_2O	114
34	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^+t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit Methanol	116
35	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^+t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit CH_3COOH	117
36	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^+t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{COOH}$	118

37	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	119
38	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit Brom	120
39	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit Propen	121
40	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit Isobuten	122
41	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit Aceton	123
42	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit 1.3-Butadien	125
43	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit Me_3SiN_3	125
44	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$	125
45	Darstellung von $^t\text{Bu}_2\text{SiN}_3\text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2$	126
46	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit $^t\text{Bu}_2\text{SiN}_3\text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2$	127
47	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N-Si}^t\text{Bu}_3 \cdot \text{THF}$	128
48	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit NMe_3	130
49	Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{NMe}_3$	131
50	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{NMe}_3$ mit Methanol	131
51	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit Pyridin bei niedriger Temperatur	131

52	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \times \text{THF}$ mit Pyridin bei hoher Temperatur	132
53	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \times \text{THF}$ mit Pyridin und Aceton	133
54	Thermolyse von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{Cl}(\text{SiMe}_3)_2 \times x\text{Et}_2\text{O}$ in Gegenwart von Me_3SiCl	133
55	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ mit H_2O	134
56	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ mit THF	134
57	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ mit Br_2	134
58	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ mit Isobuten	135
59	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ mit Butadien	135
60	Azeotropes Abschleppen von THF aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \times \text{THF}$ mit Benzol	135
61	Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \times \text{THF}$ und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$	137
62	Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ mit ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$	138
D.	Zusammenfassung der Ergebnisse	140
	Literaturverzeichnis	147

A. Einleitung und Aufgabenstellung

Mir wurde die Aufgabe übertragen, im Rahmen meiner Doktorarbeit eine unter Normalbedingungen metastabile Verbindung mit Silicium-Kohlenstoff-Doppelbindung zu isolieren:

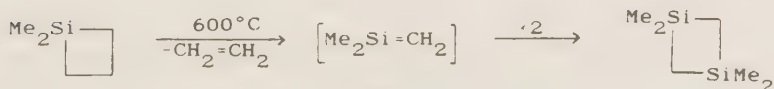


Abgesehen von ihrer erhöhten Metastabilität, sollte die Verbindung die gewohnte Reaktivität instabiler Silaethene aufweisen.

Die Lösung der gestellten Aufgabe erforderte zunächst eine sorgfältige Wahl des Typs der zu erzeugenden Verbindung (vgl. Unterabschnitt 1), dann - gestützt auf bisherige Erkenntnisse im Zusammenhang mit der Darstellung ungesättigter Siliciumverbindungen (vgl. Unterabschnitt 2) - eine eingehende Planung der Synthese des betreffenden "stabilen Silaethens" (vgl. Unterabschnitt 3).

1. Wahl des zu synthetisierenden Silaethens

Im Jahre 1966 berichteten N.S. Nametkin, L.E. Gusel'nikov et al.¹⁶⁾ über den erstmaligen (kinetischen und chemischen) Nachweis eines instabilen Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ als reaktives Zwischenprodukt der zu Ethen und einem Disilacyclobutan führenden Pyrolyse eines Silacyclobutans bei 600°C:



Inzwischen wurden weitere und bessere Zugänge zu Silaethenen aufgefunden¹⁷⁾ (vgl. hierzu Unterabschnitt 2), so daß es heute möglich ist, Silaethene nach Maß zurechtzuschneiden.

Alle bis zu Beginn dieser Doktorarbeit bekannt gewordenen Silaethene erwiesen sich als bei Raumtemperatur und darunter instabile chemische Spezies, die - auch in Abwesenheit von Reaktionspartnern - nach ihrer Erzeugung augenblicklich weiterreagieren¹⁷⁾. Der Regelfall der Silaethen-Stabilisierung besteht in einer Kopf-Schwanz-Dimerisierung:



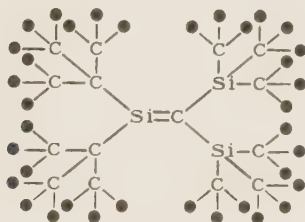
Selbst Silabenzol, in welchem die beiden π -Elektronen der Si=C-Gruppe in ein aromatisches 6π -Elektronensextett mit einbezogen sind, ist instabil und stabilisiert sich durch Kopf-Schwanz-Dimerisierung¹⁸⁾. Die intermediäre Existenz der Silaethene, die in jedem Fall bewiesen werden muß, wurde im einzelnen durch die Bildung von Produkten der Silaethene mit geeigneten Reaktanden (Fängern) sichtbar gemacht¹⁷⁾.

Die Dimerisierung der Silaethene ist mit einer Erhöhung der Koordinationszahl der "ungesättigten Atome" Si und C von 3 auf 4 verbunden. Sperrige Substituenten an den doppelt gebundenen Atomen sollten somit die Stabilisierungsprozesse hemmen. Da die Fängerreaktionen der Silaethene (vgl. Unterabschnitt 2) ebenfalls unter Erhöhung der Koordinationszahl der ungesättigten Atome verlaufen, führen sperrige Substituenten notgedrungenermaßen auch zu einer allgemeinen Reaktionsminderung der Silaethene, die sich allerdings bei nicht zu sperrigen Fängern weniger stark auswir-

ken wird als die Minderung der Dimerisationsneigung.

Zur Lösung der eingangs gestellten Aufgabe ist infolgedessen die Sperrigkeit der Substituenten an der Gruppierung $\text{Si}=\text{C}$ so zu wählen, daß die Silaethendimerisierung bei Raumtemperatur gerade noch unterbunden wird, die normale Silaethenreaktivität aber erhalten bleibt.

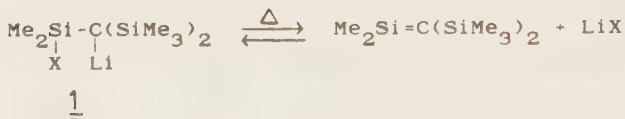
Nach eingehenden Studien am Kalottenmodell wurde 1,1-Bis(tert. butyl)-2,2-bis(trimethylsilyl)-1-silaethen als Zielverbindung dieser Doktorarbeit ausgewählt:



Dieses Molekül leitet sich von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$, einem von G. Preiner im Arbeitskreis wohl untersuchten¹³⁾, auch bei tiefen Temperaturen hinsichtlich Dimerisierung instabilen, nachfolgend kurz charakterisierten Molekül, durch Austausch zweier Methylgruppen gegen zwei ^tButylgruppen ab.

2. Erzeugung und Reaktivität des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

Das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ läßt sich nach Untersuchungen von G.Preiner¹³⁾ und O.Schieda¹³⁾ bequem und unter milden Bedingungen durch Salzeliminierung wie folgt erzeugen:



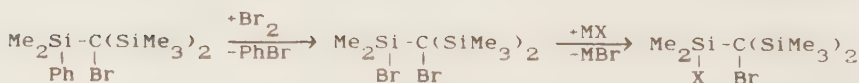
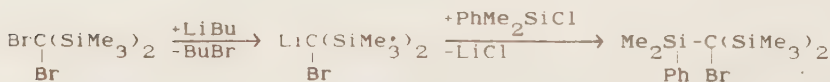
(X= elektronegativer Rest wie Hal., $(\text{PhO})_2\text{PO}_2$, PhSO_3)

Lithiumfluorid wird um 0°C , Lithiumbromid um -80°C eliminiert.

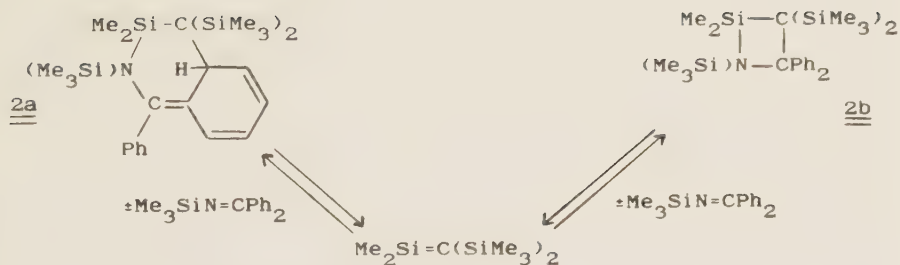
Der Silaethengenerator 1 bildet sich seinerseits aus C-bromierten Vorstufen durch Reaktion mit Lithiumorganen LiR (R z.B. Bu, Ph) bereits bei Temperaturen um -100°C :



Man erhält diese Vorstufen auf folgendem Wege:



Eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ besteht in Cycloreversionen folgenden Typs:



Letztere Darstellungsmethoden wurden von mir im Rahmen meiner Diplomarbeit eingehend erforscht. Die erzielten Ergebnisse seien kurz skizziert (bzgl. Einzelheiten vgl. Diplomarbeit):

Setzt man $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ aus $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Ph}_2\text{PO}_2$) durch Salzeliminierung in Freiheit, und zwar in Anwesenheit von $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$, so bildet sich ein gelbes (2+4)-Cycloaddukt 2a sowie ein farbloses (2+2)-Cycloaddukt 2b in etwa gleicher Menge. Die bei Raumtemperatur metastabilen und isolierbaren Isomeren 2 lagern sich ab etwa 60°C nach erster Reaktionsordnung in ein Gleichgewichtsgemisch um, das zu etwa 5% aus dem Isomeren 2a und zu 95% aus dem Isomeren 2b besteht. Folgende Daten wurden für die Umlagerung 2a $\rightarrow$ 2b (bei 80°C) gefunden (Lösungsmittel: Et_2O):

$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta G(\text{kJ/mol})$	$\Delta S(\text{J/mol} \cdot \text{K})$	$\tau_{1/2}(\text{h})$
-9.1	-5.8	-9.2	1.0

Die Isomeren-Umwandlung erfolgt nach kinetischen und chemischen Befunden auf dem Wege über das freie Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$. Mit anderen Worten, eine Lösung von 2 enthält im Gleichgewicht immer eine kleine, mit steigender Temperatur zunehmende Menge an freiem $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ neben $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$. $\text{Ph}_2\text{C}=\text{NSiMe}_3$ wirkt hier- nach als "Speicher" für $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$: es nimmt das Silaethen bei niedriger Temperatur auf und gibt es bei höherer Temperatur

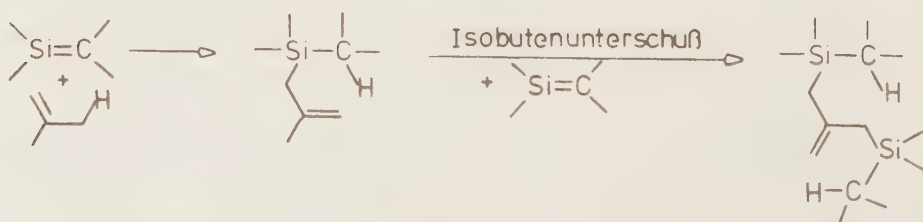
wieder ab. Ab etwa 120°C ist die Konzentration an Silaethen so hoch, daß die Dimerisierung der ungesättigten Verbindung mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgt (die Halbwertszeit der nach 2. Ordnung ablaufenden Dimerisierung hängt von der Konzentration des Reaktanden ab: sie verringert sich mit wachsender Konzentration).

Die im Gleichgewicht mit 2 stehende Silaethenmenge ist selbst bei 120°C noch so klein, daß sie ^1H -NMR-spektroskopisch nicht erkennbar ist. Das freie Silaethen läßt sich aber massenspektroskopisch sichtbar machen. Schickt man den Generator 2a im Hochvakuum durch ein Glasrohr in die Ionenquelle des Massenspektrometers, so erscheint nach Erwärmen des Rohrs der Molekülpeak des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ im Verbindungsmassenspektrum.

Die Reaktivität des aus dem Silaazetidin 2b thermisch freigesetzten Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ läßt sich leicht studieren: man erhitzt eine Lösung von 2b mit einem Silaethenfänger einige Zeit auf über 100°C und erhält - je nach Reaktivität des Fängers - Abfangprodukte in kleiner bis hoher Ausbeute neben Silaethendimerisierungsprodukten. So bilden sich etwa Insertionsprodukte in die O-H-Bindung von Wasser oder Alkoholen:

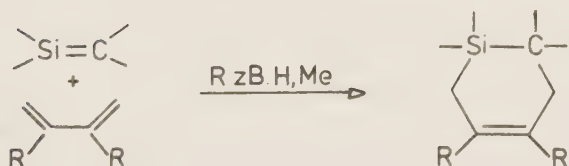


In entsprechender Weise wird Brom an die $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ -Doppelbindung addiert. Mit Isobuten oder Aceton erhält man En-Reaktionsprodukte:





(2+2)-, (2+3)-, oder (2+4)-Cycloaddukte sind etwa die Folge der Reaktion von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (generiert aus 2b) mit Ketiminen (s. auch oben, entsprechend reagiert $\text{Ph}_2\text{C}=\text{O}$), Aziden oder organischen Dienen:



Die "Diels-Alder-Reaktion" mit 2,3-Dimethylbutadien dient häufig als Nachweis für das intermediäre Auftreten reaktiver Ene (vgl. z.B. Nachweis von Arinen durch Wittig¹¹⁾).

3. Planung der Synthese von ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$

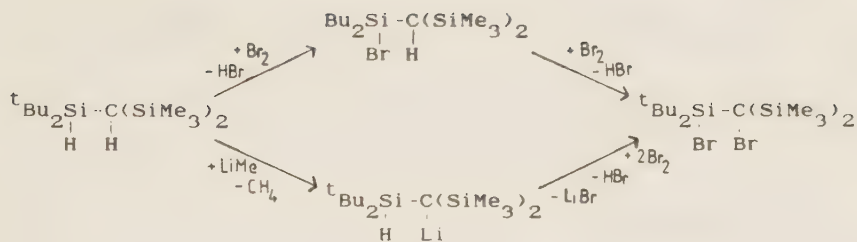
Für die Bildung der Zielverbindung ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ kam nur die Salzeliminierungsmethode in Frage (die Cycloreversionsgeneratoren erhält man ja auch auf dem Umweg über Salzgeneratoren, s.o.):



Es lag auf der Hand, die Synthese des "Salzgenerators" in Anlehnung an die Synthese von $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ durchzuführen. Kritischer Reaktionsschritt war - wegen der sperrigen ${}^t\text{Bu}$ -Gruppen - die Knüpfung der zentralen Si-C-Bindung. Um diese Reaktion zu erleichtern, planten wir, wasserstoffhaltige Edukte einzusetzen und wie folgt zu verfahren:



Sowohl ${}^t\text{Bu}_2\text{SiHF}$ wie $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ sind literaturbekannt^{1,3)}. Die Verwendung von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiHF}$ statt ${}^t\text{Bu}_2\text{SiHCl}$ empfiehlt sich, da in der Regel Silicium-gebundenes Fluorid rascher als Silicium-gebundenes Chlorid nucleophil substituiert wird. Für die Überführung des Kopplungsproduktes in die Dibromverbindung ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$, die nach Substitution zunächst des Silicium-gebundenen Broms durch X und dann des Kohlenstoff-gebundenen Broms durch Li in den eigentlichen "Salzgenerator" umgewandelt werden sollte, standen zwei Verfahren zur Auswahl: die direkte Bromierung sowie die Bromierung eines durch Deprotonierung der H-Verbindung erzeugten Produkts:



Für beide Reaktionswege existierten in der Literatur bereits Modellreaktionen. So läßt sich etwa tBu_3SiH sowie $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ mit Brom in quantitativer bzw. hoher Ausbeute in tBu_3SiBr sowie $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBr}$ überführen^{1,2)}. Auch reagiert $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ mit LiMe quantitativ unter Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CLi}$ ab¹²⁾.

8 Allgemeiner Teil

1. Auf dem Wege zu einem stabilen Silaethen

1.1. Die Verbindung ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH-CH}(\text{SiMe}_3)_2$

1.1.1. Darstellung

Ein wesentlicher Syntheseschritt auf dem Wege zum stabilen Silaethen ${}^t\text{Bu}_2\text{Si=C}(\text{SiMe}_3)_2$ ist nach den Ausführungen des einleitenden Kapitels (1.3.) folgende Kopplungsreaktion:



Die Synthese des hierzu benötigten Reaktionspartners ${}^t\text{Bu}_2\text{SiHF}$ erfolgte nach Literaturangaben¹⁾ auf dem Weg:



Benötigtes $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ wurde - anders als in der Literatur³⁾ beschrieben - nicht über $\text{ClCH}(\text{SiMe}_3)_2$, sondern über die Verbindung $\text{BrCH}(\text{SiMe}_3)_2$ gewonnen, die im Eintopfverfahren durch Zutropfen von LiBu in Hexan zu einem Gemisch aus Bromoform und Trimethylchlorsilan in THF bei -78°C in 85%iger Ausbeute zugänglich ist und mit LiBu bei -78°C in Diethylether mit hoher Ausbeute zu $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ -Etherat abreagiert (Versuche 3,7):



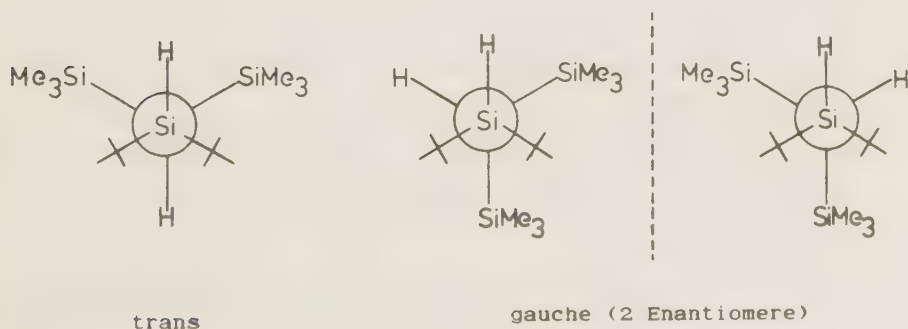
Nebenprodukte der $\text{HCB}(\text{SiMe}_3)_2$ -Synthese sind $\text{HCB}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{HC}(\text{SiMe}_3)_3$.

Zur Kopplung von $^t\text{Bu}_2\text{SiHF}$ mit $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ geht man mit Vorteil von solvatfreiem $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$ aus (erhältlich durch Erhitzen des Etherats auf 60-70°C im Hochvakuum) und setzt die Edukte ohne Lösungsmittel 12 Stunden bei 130°C miteinander um (Versuch 8). Die Produktausbeute beträgt unter diesen Bedingungen 100%. Arbeitet man dagegen etwa im Lösungsmittel Benzol bei 120-130°C, so isoliert man $^t\text{Bu}_2\text{SiH-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ nur mit 20% Ausbeute. Als weiteres Produkt entsteht im letzten Fall $^t\text{Bu}_2\text{SiHPh}$ und $\text{H}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$:



1.1.2. Charakterisierung

Die erhaltene farblose, in reiner Form ab 40°C schmelzende Verbindung $^t\text{Bu}_2\text{SiH-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ist nach $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befunden entlang der SiH-CH -Achse rotationsbehindert. Die Newman-Projektion entlang dieser Achse läßt die Möglichkeit des Auftretens von gauche/trans-Rotameren erkennen:



Die im Temperaturbereich von -80°C bis $+60^{\circ}\text{C}$ und bei 100°C aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren legen nahe, daß die betrachtete Verbindung als gauche-Rotamer vorliegt: man beobachtet für die Me_3Si - und die Me_3C -Gruppen jeweils zwei Signale im Flächenverhältnis 1:1, für die SiH - und CH -Protonen erhält man je ein Singulett. Die Spektren ändern sich dabei in diesen Eigenschaften über den Temperaturbereich von -80°C bis $+60^{\circ}\text{C}$ nicht. Bei 100°C fallen die vorher beobachteten Me_3Si - und Me_3C -Signalpaare zu jeweils einem Singulett zusammen, möglicherweise Ausdruck für den Übergang zu freier Rotation um die betrachtete Molekülachse (bzgl. der NMR-Zeitskala).

1.2. Die Verbindungen $^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ / $^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ und ihre Umwandlung in $^t\text{Bu}_2\text{SiBr-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$

1.2.1. Darstellung

Da beabsichtigt war, das stabile Silaethen aus der Vorstufe $^t\text{Bu}_2\text{SiBr-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ durch Salzeliminierung zu erzeugen, wobei die Lithiumverbindung entweder durch Brom/Lithium-Austausch aus $^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ oder durch Wasserstoff/Lithium-Austausch aus $^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ hergestellt werden sollte, bestand die nächste Aufgabe in der Überführung von $^t\text{Bu}_2\text{SiH-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ in die betreffende Mono- bzw. Dibromverbindung.

Brom führt $^t\text{Bu}_2\text{SiH-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ in CCl_4 bei 0°C rasch und quantitativ in die Monobromverbindung $^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ über (Versuch 9):



Überraschenderweise lassen sich in ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ weder das zentrale H-Atom noch die H-Atome an der Molekulperipherie radikalisch durch Brom substituieren (Einwirkung von Brom in siedendem CCl_4 , Sonnenlicht; Versuch 10). Das mit $({}^t\text{Bu}_2\text{SiBr})(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ verwandte Molekül $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ reagiert dagegen unter gleichen Bedingungen glatt zu $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBr}^{2,3)}$ (vgl. Versuch 6). Somit ist die Dibromverbindung ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ nicht auf direktem Weg aus ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ durch Bromieren zugänglich.

Die betreffende Dibromverbindung ist demgegenüber auf indirektem Weg aus ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ über ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ durch Bromierung letzterer Verbindung erhältlich. Zur Darstellung von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ setzt man mit Vorteil von Diethylether im Hochvakuum befreites LiMe 4-5 Tage bei Raumtemperatur mit ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ in THF um (Versuch 13):



Handelsübliche etherische LiMe-Lösungen führen zu schlechteren Produktausbeuten. Die Reinigung des in THF gebildeten ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ von THF-Spaltprodukten erfolgt durch Zusatz von Trimethylchlorsilan, das mit letzteren zu flüchtigen - und dadurch von nicht flüchtigem ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ abtrennbaren - Produkten reagiert (${}^t\text{Bu}_2\text{SiH-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ ist gegen Me_3SiCl resistent). Die Bromierung von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ führt über (isolierbares) ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ zu ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (Versuch 14):



1.2.2. Charakterisierung

Die oben erwähnten Verbindungen ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CY}(\text{SiMe}_3)_2$ sind farblos und kristallin (Schmp. 156°C ($\text{Y}=\text{H}$), $182\text{--}184^\circ\text{C}$ ($\text{Y}=\text{Br}$)). Im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Versuche 9, 14) findet man in beiden Fällen je ein Singulett für die Me_3Si - und die Me_3C -Gruppen, entsprechend dem Vorliegen von trans-Rotameren (vgl. hierzu ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ in Abschnitt 1.1.2.). Entsprechendes gilt für ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (Versuch 14; außer durch ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektren und durch Derivatisierung mit Brom zu ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ nicht weiter charakterisiert).

Das Lithiumorganyl ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$, das aus den gelben Reaktionslösungen beim Einengen im Hochvakuum als farbloser Festkörper anfällt, löst sich beim Aufnehmen mit Diethylether wieder mit gelber Farbe auf. Im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer solchen Lösung findet man für die Me_3C -Gruppen ein Singulett, die Me_3Si -Gruppen bewirken ein Signalpaar im Flächenverhältnis 1:1. Das Spektrum zeigt weiterhin das Vorhandensein von vier Äquivalenten THF pro Formeleinheit ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$. Unter Berücksichtigung der Koordinationszahl 4 für Li^+ , liegt demnach die Verbindung in der Form $(\text{Li}(\text{THF})_4)^+({}^t\text{Bu}_2\text{SiH-C}(\text{SiMe}_3)_2)^-$ vor. Geht man davon aus, daß der anionische Teil dieser Verbindung im Bereich des negativ geladenen Kohlenstoffatoms planar angeordnet ist (vgl. hierzu $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$, das bekannterweise eben gebaut ist), so läßt sich die gefundene Unterschied in der Multiplizität der Me_3C - und der Me_3Si -Signale Anisotropie/Isotropie der $\text{Me}_3\text{Si}/\text{Me}_3\text{C}$ -Gruppen durch folgende, in einer Newman-Projektion verdeutlichte Struktur erklären:



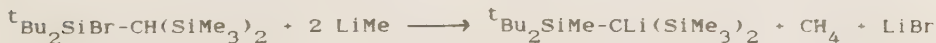
1.2.3. Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{SiBr-CY}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Y} = \text{Br}, \text{H}$) mit Li-Organylen

Für die Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SiBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ als mögliche Quelle für das Silaethen $t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ ergaben sich nunmehr zwei Möglichkeiten:



Die Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit LiBu in Diethylether bei -78°C (Versuch 15) ergibt lt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der nach Erwärmen auf Raumtemperatur erhaltenen Reaktionslösung eine Vielzahl weitgehend unbekannter Produkte. Ein Anteil von etwa 40% zeigt NMR-Signale, die auf Komponenten mit Si-Br-Bindungen hindeuten. Eine dieser Komponenten konnte als $t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ identifiziert werden (anhand authentischer Probe). Aufgrund des offenbar sehr uneinheitlichen Reaktionsverlaufs wurde die Methode des Brom/Lithium-Austausches zur Erzeugung von $t\text{Bu}_2\text{SiBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ nicht weiter verfolgt.

Die Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ mit LiMe in THF erfolgt bei einem Molverhältnis 1:2 nach folgender Summengleichung bei Raumtemperatur in 12 Stunden (Versuch 11):



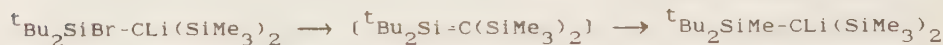
Setzt man die Edukte im Molverhältnis 1:1 um, so werden nur 50% $t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ unter Bildung von $t\text{Bu}_2\text{SiMe-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ verbraucht. Offensichtlich reagiert zunächst gebildetes $t\text{Bu}_2\text{SiBr-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ unter den Darstellungsbedingungen (Raumtemperatur)

mit LiMe unter Br/Me-Austausch und Bildung von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiMe-ClLi}(\text{SiMe}_3)_2$.
Gegen die ebenfalls denkbare Bildung auf dem Weg:



spricht, daß die durch Protolyse aus ${}^t\text{Bu}_2\text{SiMe-ClLi}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Wasser zugängliche Verbindung ${}^t\text{Bu}_2\text{SiMe-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (Versuch 12) mit LiMe in THF bei Raumtemperatur wesentlich langsamer in ${}^t\text{Bu}_2\text{SiMe-ClLi}(\text{SiMe}_3)_2$ übergeführt wird (Halbwertszeit ca. 3 Tage; Versuch 12) als ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (Halbwertszeit 4-5 Stunden). Hiernach ist die direkte assoziativ aktivierte nucleophile Substitution von Brom durch Methyl in ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ aus sterischen Gründen gehemmt.

Entsprechendes trifft aber mit hoher Wahrscheinlichkeit auch für die Verbindung ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-ClLi}(\text{SiMe}_3)_2$ zu, die infolgedessen rascher auf dem Weg einer LiBr-Eliminierung und LiMe-Addition zum aufgefundenen Endprodukt abreagiert:



${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-ClLi}(\text{SiMe}_3)_2$ wäre dann eine mögliche Quelle für das gewünschte Silaethen; nur wurde ihre Bildung aus ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ und LiMe langsamer erfolgen als ihr Zerfall in das Silaethen, so daß das Silaethen von nicht umgesetztem LiMe abgefangen wird. Auch die Deprotonierung von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ist also kein geeigneter Weg zur Silaethenquelle ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-ClLi}(\text{SiMe}_3)_2$.

Es sei noch bemerkt, daß ein anderer Reaktionsweg als der diskutierte zum aufgefundenem Endprodukt führen könnte, und zwar könnte das zunächst aus ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$

und LiMe gebildete ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ unter intramolekularem gegenseitigem Methyl/Brom-Austausch in die isomere Verbindung ${}^t\text{Bu}_2\text{SiMe-Cl}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{Br})$ übergehen (eine entsprechende Umlagerung beobachtet man im Falle von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$, s.u.). Die umgelagerte Verbindung würde dann entweder direkt unter Br/Me-Austausch oder indirekt unter LiBr-Eliminierung (Bildung des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ mit anschließender LiMe-Addition in das gefundene Reaktionsprodukt übergehen.

1.3. Die Verbindungen ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CY}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Y} = \text{H, Br, Li}$) sowie die Thermolyse von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$

1.3.1. Darstellung

Die Silaethenquelle $\text{Me}_2\text{SiF-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ eliminiert LiF wesentlich langsamer als die Quelle $\text{Me}_2\text{SiBr-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ LiBr (vgl. Einleitung). Entsprechendes war für die Silaethenquellen ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ und ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ zu erwarten. Es bestand die Hoffnung, daß die Bildung von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiX-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ für $\text{X}=\text{F}$ - anders als für $\text{X}=\text{Br}$ - schneller aus ${}^t\text{Bu}_2\text{SiX-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ und LiMe erfolgen würde, als der Zerfall von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiX-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$.

Die Deprotonierung der Verbindung ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CH}(\text{SiMe}_3)_2$, die sich in Benzol aus ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ mit KF in Anwesenheit von 18-Krone-6 in Tagen quantitativ bildet (Versuch 16), benötigt mit LiMe in THF bei Raumtemperatur 3-5 Tage (Versuch 17). Aus der Lösung läßt sich nach Zugabe von Me_3SiCl (zur Überführung der THF-Spaltprodukte in flüchtige Verbindungen), Abziehen alles Flüchtigen im Hochvakuum und Umkristallisieren des Rückstandes aus Diethylether/Pentan die Verbindung ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ als Tetrahydrofuranat isolieren. Sie läßt sich mit Brom in das Derivat

${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ umwandeln (Versuch 20) und damit strukturell sichern. Überraschenderweise kann ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ im Gegensatz zu ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (s.o.) mit LiBu in Diethylether in eine Lithiumverbindung ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ (als Etherat) übergeführt werden.

1.3.2. Charakterisierung

Die erhaltenen Verbindungen ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CY}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{Y} = \text{H, Br, Li}$) sind farblos und mit Ausnahme von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot n\text{Et}_2\text{O}$ kristallin (Schmp. $60-80^\circ\text{C}$ ($\text{Y}=\text{H}$), $134-136^\circ\text{C}$ ($\text{Y}=\text{Br}$), Zersp. $55-65^\circ\text{C}$ ($\text{Y}=\text{Li}$; THF-at)).

Im ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ (Versuch 20) liefern die $\text{Me}_3\text{C-}$ und die $\text{Me}_3\text{Si-}$ Gruppen jeweils ein durch H/F-Kopplung erzeugtes Dublett (CCl_4 : $J_{\text{HF}} = 1.21$ bzw. 0.99 Hz).

Die Verbindung ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ liefert für die $\text{Me}_3\text{C-}$ und die $\text{Me}_3\text{Si-}$ Gruppen, analog zu ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH-CH}(\text{SiMe}_3)_2$, jeweils zwei Signale, die eine durch H/F-Kopplung bewirkte Feinstruktur aufweisen (Versuch 16). Das Flächenverhältnis der paarweise auftretenden $\text{Me}_3\text{C-}$ bzw. $\text{Me}_3\text{Si-}$ Dubletts beträgt etwa 5:6, so daß im Fall von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ möglicherweise gauche/trans-Rotamere vorliegen.

Das ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot n\text{THF}$ (Versuch 17) zeigt vier Äquivalente THF pro Formeleinheit. Damit läßt sich, analog zu ${}^t\text{Bu}_2\text{SiH-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$ (s.1.2.2.), ein Salz $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+ \{ {}^t\text{Bu}_2\text{SiF-C}(\text{SiMe}_3)_2 \}^-$ vermuten. Die im Falle von $\{ {}^t\text{Bu}_2\text{SiH-C}(\text{SiMe}_3)_2 \}^-$ beobachtete Aufspaltung der $\text{Me}_3\text{Si-Signale}$, die Anlaß zu einer Strukturdeutung gab, bei der eine der $\text{Me}_3\text{Si-Gruppen}$ auf Lücke zu den beiden ${}^t\text{Bu-Gruppen}$ steht, ist im Falle des ${}^1\text{H-NMR-Spektrums}$ von $\{ {}^t\text{Bu}_2\text{SiF-C}(\text{SiMe}_3)_2 \}^-$ weniger deutlich zu erkennen. Die zusätzliche F/H Kopplung, die größtmäßig mit der durch die Anisotropie der $\text{Me}_3\text{Si-Gruppen}$ bewirkten Aufspaltung vergleichbar wäre,

führt nun zu ineinandergelagerten Multipletts, deren Feinstruktur durch das Spektrometer nicht mehr aufgelöst wird. Darüberhinaus konnte das Vorliegen von $(^t\text{Bu}_2\text{SiF-C}(\text{SiMe}_3)_2)^-$ damit gestützt werden, daß beim Übergang vom Tetrahydrofuranat zum Kronenetherat $^t\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot (12\text{-Krone-4})$ die gemessenen chem. Verschiebungen der Protonensignale völlig mit denjenigen im Falle des Tetrahydrofuranats $^t\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$ übereinstimmen (Versuch 18). Für das gleichzeitige Vorliegen von freiem $(\text{Li}(\text{THF})_4)^+$ spricht weiterhin das ^7Li -Spektrum des Lithiumorganyls: als Quadrupolkern würde ^7Li im Falle unsymmetrischer Koordinationssphäre verbreiterte Signale liefern; tatsächlich findet man aber bei der Vermessung von $^t\text{Bu}_2\text{SiF-LiC}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$ ein schmales Singulett mit einer Halbhöhenbreite von 1 Hz, darin und in der chem. Verschiebung vergleichbar mit LiCl in D_2O .

Das $^t\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ -Diethyletherat, eine bei Raumtemperatur farblose, zähe Flüssigkeit, enthält nach $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischem Befund ein Äquivalent Et_2O komplex gebunden (Versuch 22a). Die Identität der erhaltenen Verbindung ergibt sich letztlich auch aus ihrer Hydrolysierbarkeit mit Wasser zu $^t\text{Bu}_2\text{SiF-CH}(\text{SiMe}_3)_2$.

1.3.3. Thermolyse von $^t\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$

(Zur Thermolyse von $^t\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ vgl. Abschnitt 3.).

1.3.3.1. Thermolyse unter milden Bedingungen

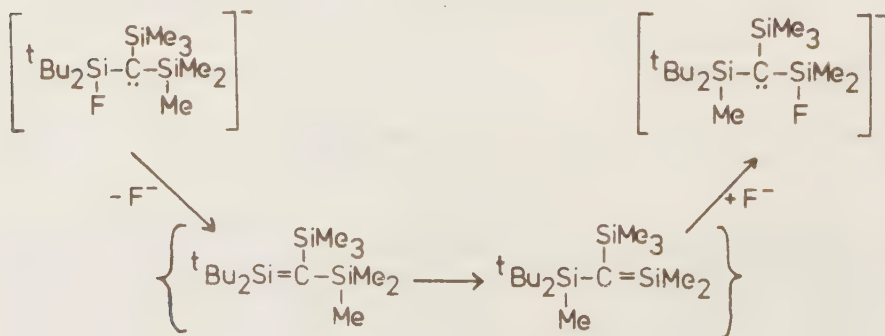
Bildung von $\text{Me}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot n\text{THF}$: Diethyletherische Lösungen von $^t\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$ verwandeln sich im Laufe von Wochen (bei 60°C im abgeschmolzenen Rohr über Nacht) in Lösungen des

Verbindungsisomeren (Versuch 19):



Charakterisierung des Isomeren: Die durch Umkristallisation aus Et_2O /Pentan in Form von farblosen Kristallen erhältliche Verbindung $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot n\text{THF}$ enthält nach ${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischem Befund drei Äquivalente THF pro Formeleinheit. Das ${}^7\text{Li}$ -Spektrum läßt aufgrund einer Halbhöhenbreite von 7 Hz vermuten, daß unsymmetrisch koordiniertes Lithium, möglicherweise unter Inanspruchnahme des zentralen C-Atoms, vorliegt (Versuch 19). Die Identität der Verbindung zeigt sich auch aufgrund ihrer Bromierbarkeit zu $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ (Versuch 21).

Umlagerungsmechanismus: Betrachtet man der Einfachheit halber nur den anionischen Teil der Ausgangsverbindung, so könnte der beobachtete gegenseitige Austausch von Fluor und einer Methylgruppe, dessen treibende Kraft wohl in der Abnahme sterischer Hinderungen liegt, über ein Abdissoziieren von F^- mit anschließender Wanderung einer Methylgruppe zur ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ -Gruppe und Addition von F^- an die verbleibende Me_2Si -Gruppe erklärt werden:



Der Ersatz des Fluorids durch Methyl am ${}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ -Zentrum wäre dann als dissoziativ-aktivierte nucleophile Substitution zu klassifizieren. Auslösendes Moment des bei Siliciumverbindungen bisher unbekannten Substitutionstyps wäre im vorliegenden Fall ein besonders wirksamer Nachbargruppeneffekt:



Aus sterischen Gründen weniger wahrscheinlich wäre eine dyotrope Umlagerung von Fluor und Methyl.

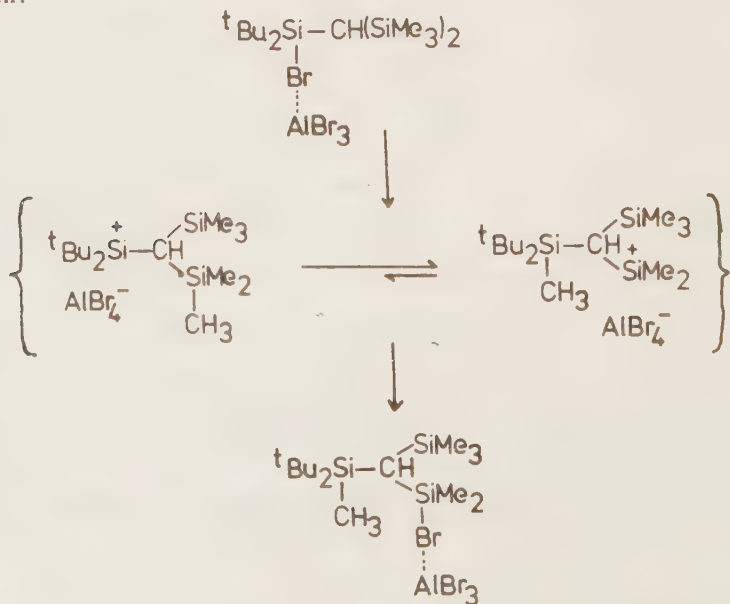
Ganz im Sinne des dissoziativen Umlagerungsprozesses katalysiert Bortrifluorid die Isomerisierung (augenblickliche Umlagerung bei Raumtemperatur; Versuch 22). Dagegen lagert sich die Verbindung ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ selbst in Anwesenheit eines BF_3 -Überschusses bei 120°C nicht um (Versuch 23); eine Nachbargruppenunterstützung ist bei letzterem Molekül nicht gegeben.

Allerdings ist ein Nachbargruppeneffekt im Falle von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$ offensichtlich nicht allein für den Umlagerungsprozess verantwortlich, denn das aus $(\text{Li}(\text{THF})_4)^+({}^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2)^-$ durch Austausch der THF-Moleküle gegen 12-Krone-4 erhältliche Lithiumsalz (Versuch 18) lagert sich selbst bei 100°C nicht um. Somit dürfte $(\text{Li}(\text{THF})_4)^+$ nach Abdissoziieren eines THF-Moleküls, ähnlich wie BF_3 , als Lewis-Säure bezüglich des siliciumgebundenen Fluorids wirken und durch Säure-Base-Komplexbildung der F^- Abdissoziation nachhelfen. Es wäre demgegenüber denkbar, daß das schwächer an Silicium gebundene Br^- der weiter oben (1.2.) erwähnten Verbindung ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot n\text{THF}$ bereits ohne Hilfestellung einer Lewis-Säure abdissoziieren kann.

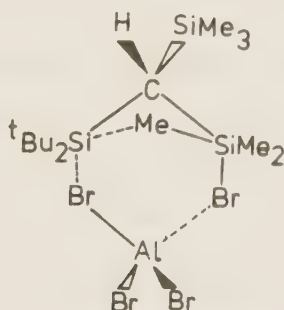
Von Interesse ist in diesem Zusammenhang die Umsetzung von

$t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ mit der bezüglich Br^- als Base besonders starken Lewis-Säure AlBr_3 . Es stellt sich nämlich die Frage, ob - unterstützt durch den hohen sterischen Druck der Substituenten im Bromosilan $t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2 - \text{AlBr}_3$ in der Lage wäre, Br^- aus $t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ unter Bildung des Siliceniumions $(t\text{Bu}_2\text{Si-CH}(\text{SiMe}_3)_2)^+$ herauszuspalten?

Tatsächlich reagieren $t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ und AlBr_3 in Benzol offenbar zu einer Säure-Base-Additionsverbindung (Versuch 24). Es läßt sich aber im ^{27}Al -NMR-Spektrum kein freies $(\text{AlBr}_4)^-$ -Ion nachweisen, was das Vorliegen eines Salzes $(t\text{Bu}_2\text{Si-CH}(\text{SiMe}_3)_2)^+ (\text{AlBr}_4)^-$ nahegelegt hätte. Die ^1H -NMR-Messung der Reaktionslösung zeigt allerdings, daß die bei Raumtemperatur rasch verlaufende Reaktion mit der Umlagerung zu $\text{Me}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ (komplexiert an AlBr_3) verbunden ist. Demnach kann, unter Voraussetzung des zuvor diskutierten Prinzips eines dissoziativ aktivierten Prozesses, die zwischenzeitliche Bildung der Siliceniumionen $(t\text{Bu}_2\text{Si-CH}(\text{SiMe}_3)_2)^+$ und $(\text{Me}_2\text{Si-CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2))^+$ angenommen werden:



Die formulierte Struktur des Endproduktes gibt den wahren Sachverhalt offenbar nur vereinfacht wieder. Im ^{29}Si -Spektrum würde man nämlich für die $\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ - und die Me_3Si -Gruppe je ein Signal näher zu ext. TMS erwarten, für die, durch den Einfluß des AlBr_3 partiell positiv geladene, Me_2SiBr -Gruppe ein deutlich zu tiefem Feld verschobenes Signal. Statt dessen mißt man ein Signal bei höherem Feld (0 ppm, ext. TMS) und - entgegen der Erwartung - zwei Signale bei tiefem Feld (66 bzw. 84 ppm, ext. TMS). Damit müßte eine Struktur mit zwei positivierten Siliciumatomen vorliegen. Ein Strukturvorschlag, der diese Forderung im Rahmen der spektroskopischen Befunde berücksichtigt, ist nachfolgend wiedergegeben:



Mit anderen Worten: In der erhaltenen Verbindung wäre die Zwischenstufe der Umsetzung von $\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ zum umgelagerten $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ eingefroren.

Aus dem AlBr_3 -Addukt kann durch Einwirkung von Et_3N als Fänger für AlBr_3 das Endprodukt $\text{Me}_2\text{SiBr}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ in Freiheit gesetzt werden (Versuch 25).

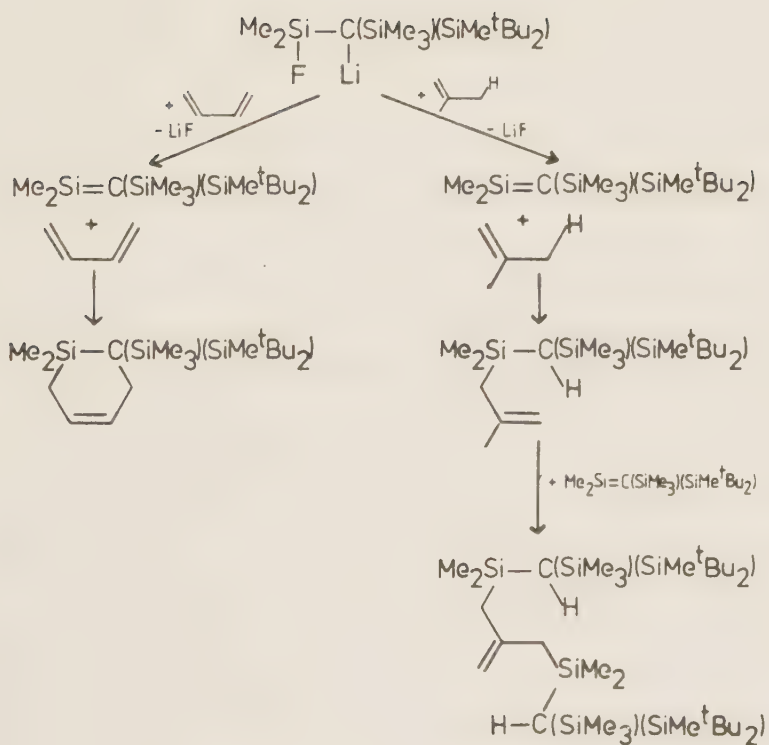
1.3.3.2. Thermolyse unter verschärften Bedingungen

Beim Erhitzen von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-ClLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$ in Diethylether auf 100°C erfolgt zunächst sehr rasch die bereits besprochene Isomerisierung zu $\text{Me}_2\text{SiF-ClLi}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot 3\text{THF}$ (Versuch 19). Letztere Verbindung zersetzt sich dann im Laufe von 12 Stunden unter quantitativer Abscheidung von LiF zu einer Reihe bisher nicht näher charakterisierter Produkte (Versuch 26, vgl. hierzu Abschnitt 3). Die Vorstellung, daß letztere Produkte auf dem Wege über zwischenzeitlich gebildetes Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ entstanden sein könnten:



wurde durch eine massenspektroskopische Untersuchung erhärtet: erhitzt man eine Substanzprobe in einem Kieselglasröhrchen nahe der Ionenquelle eines Massenspektrometers auf $50-60^\circ\text{C}$, so erscheinen im Massenspektrum Signale, die auf die Bildung des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ deuten (Versuch 27).

Eine weitere Stütze fand die Hypothese der intermediären Silaethenbildung als Folge der Thermolyse von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-ClLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$ unter drastischen Bedingungen durch Fängerreaktionen. Erhitzt man z.B. die Lithiumverbindung in Ether in Anwesenheit von Butadien bzw. von Isobuten auf 100°C , so bildet sich ein Diels-Alder-Addukt des postulierten Silaethens mit Butadien bzw. ein Produkt, das formal durch zweimalige En-Reaktion des Silaethens mit Isobuten erklärbar ist (Versuche 28, 29):



2. Das Tetrahydrofuranat eines stabilen Silaethens

2.1. Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \times \text{THF}$

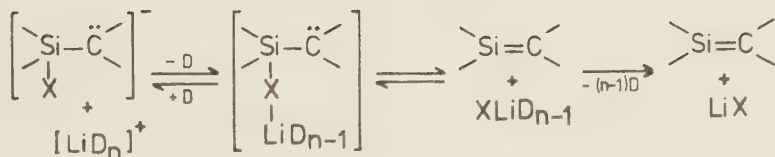
Nach dem bisher Besprochenen bildet sich das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ aus ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{ClLi}(\text{SiMe}_3)_2 \times 4\text{THF}$ auf dem Weg über $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{ClLi}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \times 3\text{THF}$ durch LiF-Eliminierung. Da das erzeugte Silaethen unter den Synthesebedingungen (100°C) bereits thermolabil ist, beobachtet man nur dessen Zerfallsprodukte. Die Aufgabe bestand nunmehr darin, einen Katalysator für die LiF-Eliminierung aufzufinden.

2.1.1. Zum Mechanismus der Silaethenbildung durch Salzeliminierung

Wie Untersuchungen am System $\text{Me}_2\text{SiX}-\text{ClLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ergaben ¹³⁾, besteht der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt der LiX-Eliminierung in einer Reaktion 1. Ordnung, wobei die Eliminierungsgeschwindigkeit von der Art des anionischen Teils des Eliminierungspartners LiX abhängt. Untersuchungen am System ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{ClLi}(\text{SiMe}_3)_2$ ließen nunmehr zudem erkennen, daß die Lewis-Acidität des kationischen Teils in LiX mit von entscheidender Bedeutung für die Eliminierungsgeschwindigkeit ist. So spaltet das aus ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{ClLi}(\text{SiMe}_3)_2 \times 4\text{THF}$ durch Umsatz mit 12-Krone-4 leicht erhältliche Kronenetherat ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{ClLi}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$ (Versuch 18) im Unterschied zu ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{ClLi}(\text{SiMe}_3)_2 \times 4\text{THF}$ bei 100°C noch kein LiF ab, während das Etherat ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{ClLi}(\text{SiMe}_3)_2 \times \text{Et}_2\text{O}$ (Versuch 30) bei 100°C etwa doppelt so rasch LiF abspaltet wie ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{ClLi}(\text{SiMe}_3)_2 \times 4\text{THF}$.

Hieraus ist zu schließen, daß die Ablösung von F^- aus dem Anion $({}^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2)^-$ bzw. dessen Isomeren $(\text{Me}_2\text{SiF}-\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2))^-$ bzw. ganz allgemein aus $(>\text{SiX}-\text{C})^-$ unter Beteiligung des zugehö-

rigen Kations $(\text{LiD}_n)^+$ als Lewis-Säure erfolgt (D= Donor):



Es wächst die aktuelle Konzentration an $(\text{D}_{n-1}\text{Li-X-Si-C})$ und damit die Gesamtgeschwindigkeit der Salzeliminierung mit abnehmender Lewis-Basizität von D bezüglich Li^+ (D = Kronenether, THF, Diethylether) sowie mit zunehmender Lewis-Basizität von X bezüglich Li^+ ($\text{X} = \text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F}$; vgl. hart/weich-Prinzip).

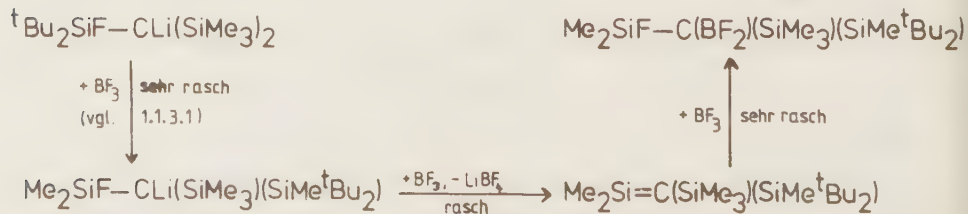
Allerdings spielt neben der Gleichgewichtskonzentration des Teilchens $(\text{D}_{n-1}\text{Li-X-Si-C})$ auch die Geschwindigkeit seines Zerfalls in D_{n-1}LiX und $>\text{Si}=\text{C}<$ eine Rolle für die Gesamtgeschwindigkeit der Eliminierung. Sie wächst wohl näherungsweise mit abnehmender Lewis-Basizität von X gegenüber Si ($\text{X} = \text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$). Somit beeinflussen Halogene X die Geschwindigkeit der Bildung bzw. des Zerfalls von $(\text{D}_{n-1}\text{Li-X-Si-C})$ in entgegengesetzter Richtung, womit der Gang der Geschwindigkeiten des $\text{Me}_2\text{SiX-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ -Zerfalls (wachsend in der Reihenfolge $\text{X} = \text{F} < \text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$)^{13b)} erklärbar wird.

Schließlich muß noch berücksichtigt werden, daß die Spaltprodukte D_{n-1}LiX und $>\text{Si}=\text{C}<$ umgekehrt wieder in $\text{D}_{n-1}\text{Li-X-Si-C}$ übergehen können. Letzteres folgt aus der im vorangehenden Abschnitt 1.1.3. behandelten Umlagerung von $^t\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$ in $\text{Me}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot 3\text{THF}$. Somit spielt auch die Geschwindigkeit des "Ausfallens" von LiX aus der Reaktionslösung für die

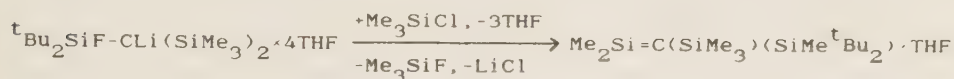
Gesamtgeschwindigkeit der Salzeliminierung eine Rolle.

2.1.2. "Katalyse" der Silaethenbildung unter Salzeliminierung

Ausgehend von $t\text{Bu}_2\text{SiF-Cl}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$ bzw. dessen Umlagerungsprodukt $\text{Me}_2\text{SiF-Cl}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot 3\text{THF}$ läßt sich nach dem Besprochenen die Eliminierungsgeschwindigkeit etwa dadurch erhöhen, daß man nicht vom Tetrahydrofuranat, sondern vom Diethyletherat ausgeht, daß man anstelle des Fluorids das Bromid verwendet oder daß man Lewis-Säuren wie BF_3 zur Beschleunigung der Si-F-Bindungsspaltung einsetzt. Wie gefunden wurde, ist die Geschwindigkeit der Thermolyse von $\text{Me}_2\text{SiF-Cl}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{Et}_2\text{O}$ leider immer noch kleiner als die Geschwindigkeit der Silaethenzersetzung (Versuch 30). Im Falle von $t\text{Bu}_2\text{SiBr-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ ist andererseits die Bildung des Silaethengenerators langsamer als die Salzeliminierung, so daß das erzeugte Silaethen von dem zu seiner Generierung benötigten Lithiumorganyl abgefangen wird (vgl. Abschnitt 1.2.). Entsprechendes gilt auch für die BF_3 -katalysierte Silaethengenerierung aus $\text{Me}_2\text{SiF-Cl}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ (Versuch 23): sie erfolgt zwar rascher als die unkatalysierte Salzeliminierung, das freigesetzte Silaethen reagiert jedoch sehr rasch mit BF_3 unter Insertion in eine BF-Bindung von BF_3 :



Schließlich wurde in Trimethylchlorsilan Me_3SiCl eine Säure aufgefunden, welche die LiF -Abspaltung aus ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$ bzw. $\text{Me}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot 3\text{THF}$ beschleunigt, ohne selbst mit dem Silaethen zu reagieren: in Diethylether gelöstes ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$ wird in Anwesenheit von überschüssigem Me_3SiCl in ca. 1 Stunde in das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ übergeführt, das allerdings nicht als solches, sondern in Form eines Tetrahydrofuranats anfällt (Versuch 32):



Wie der Summengleichung zu entnehmen ist, handelt es sich genau genommen um keine echte Katalyse: statt LiF entsteht LiCl ; Me_3SiCl wird in Me_3SiF umgewandelt.

Zieht man aus der erhaltenen Reaktionslösung alles Flüchtige ab, so verbleibt ein gelblicher Rückstand, der nach Aufnehmen mit Ether eine gelbe Lösung ergibt, aus der nach Abfiltrieren des abgeschiedenen Lithiumchlorids beim Abkühlen farblose Kristalle $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ ausfallen.

2.2. Charakterisierung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$

$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ bildet farblose Kristalle, die in allen gängigen Lösungsmitteln (Et_2O , THF, Benzol, Pentan) löslich sind. In etherischer Lösung (bzw. teilweise daraus auskristallisiert) wurde die Verbindung über Monate hinweg im Kuhlschrank bei -30°C ohne Anzeichen einer Zersetzung aufbewahrt. Beim Erwärmen von Lösungen in Pentan oder Benzol auf $65-70^\circ\text{C}$ tritt erst im Laufe von 3-4 Tagen Zersetzung ein (vgl. weiter unten). Aufgrund dieser hohen Stabilität von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ kann es, unter Vermeidung von Luftkontakt, ohne Schwierigkeit bei Raumtemperatur gehandhabt werden. Seine Empfindlichkeit in Lösung, etwa gegenüber H_2O , O_2 , ist mit der von Lithiumorganylen (etwa LiBu) vergleichbar: so tritt schon bei tiefen Temperaturen ($\leq -78^\circ\text{C}$) in Gegenwart der erwähnten Reaktionspartner augenblickliche Zersetzung ein (Näheres siehe Abschnitt 2.3.). Fügt man Wasser bei Raumtemperatur zu 1-molaren Lösungen in Et_2O oder THF, so wird aufgrund der Reaktionswärme Siedetemperatur erreicht. Setzt man demgegenüber Kristalle des Silaethens der Einwirkung von Luft aus, so beobachtet man keine heftige Reaktion: die Substanz zerfließt lediglich in Minutenschnelle zu zähflüssigen, schwerflüchtigen Produkten. Offenbar bilden dabei die zunächst nur an der Kristalloberfläche entstandenen Reaktionsprodukte ein Schutzschicht aus, die den weiteren Luftzutritt erschwert.

2.2.1. Struktur von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$

In Zusammenarbeit mit Dr. G.Müller und J.Riede vom Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität München wurde anhand eines Einkristalls von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ dessen

Kristallstruktur ermittelt. Sie soll nachfolgend beschrieben und diskutiert werden.

2.2.1.1. Strukturbeschreibung

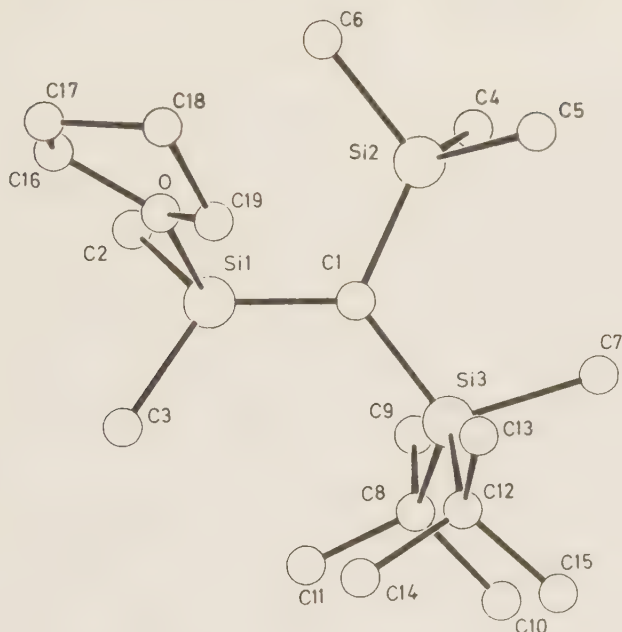


Abb. 1: ORTEP-Plot von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ ²⁹⁾

(Atomnumerierung wie im Text verwendet)

Bindungslängen (Å)

Si(1)-C(1)	1.747(5)	Si(1)-O	1.878(4)
Si(1)-C(2)	1.850(6)	C(1)-Si(2)	1.835(5)
Si(1)-C(3)	1.858(6)	C(1)-Si(3)	1.836(5)
Si(2)-C(4)	1.879(6)	C(8)-C(9)	1.53(1)
Si(2)-C(5)	1.885(6)	C(8)-C(10)	1.513(9)
Si(2)-C(6)	1.898(7)	C(8)-C(11)	1.45(1)
Si(3)-C(7)	1.907(6)	C(12)-C(13)	1.44(1)
Si(3)-C(8)	1.939(5)	C(12)-C(14)	1.51(1)
Si(3)-C(12)	1.927(6)	C(12)-C(15)	1.522(9)
O-C(16)	1.474(6)	O-C(19)	1.480(6)

Bindungswinkel (°)

C(1)-Si(1)-O	107.9(2)	Si(1)-C(1)-Si(2)	114.9(3)
C(1)-Si(1)-C(2)	119.7(3)	Si(1)-C(1)-Si(3)	126.7(3)
C(1)-Si(1)-C(3)	124.1(3)	Si(2)-C(1)-Si(3)	117.2(3)
O-Si(1)-C(2)	97.9(2)	O Si(1)-C(3)	96.5(2)
C(2) Si(1) C(3)	104.9(3)		

Besonders auffallend ist das planare, sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatom C(1). An das mit ihm verbundene, vierfach koordinierte Siliciumatom Si(1) ist das THF-Molekül gebunden. Die Si(1)-C(1)-Bindungslänge von 1.747 Å ist erheblich kürzer als bei Silicium-Kohlenstoff-Einfachbindungen mit sp^3 - oder sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff, die in der Regel eine Länge von 1.87 bis 1.94 Å aufweisen¹⁹⁾. Sie liegt nahe dem Bereich 1.69 - 1.73 Å, der für sterisch ungehinderte Si=C-Doppelbindungslängen theoretisch vorhergesagt wurde⁷⁾.

Geometrie am C(1). Die Planarität von C(1) ergibt sich aus seiner Bindungswinkelsumme (358.8°) und durch seinen nur geringfügigen Abstand (0.11 Å) von der Si(1), Si(2), Si(3) Ebene.

Die großen Unterschiede zwischen den einzelnen Winkeln am C(1) sind wahrscheinlich den sterischen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten zuzuschreiben. Am größten Winkel Si(1)-C(1)-Si(3) (126.7°) ist dementsprechend die sperrige Me^tBu_2Si -Gruppe beteiligt. Die beiden anderen Winkel am C(1) sind kleiner als die für sp^2 -Hybridisierung erwarteten Winkel (114.9 und 117.2°). Verzerrungen der Bindungswinkel aufgrund sterischen Drucks sind für sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff kein ungewöhnliches Phänomen²¹⁾.

Geometrie am Si(1). Die Abweichungen von einer ideal tetraedrischen Geometrie am Si(1) lassen sich nicht ohne weiteres durch sterische Wechselwirkungen erklären. Die C(1)-Si(1)-C(2)/C(3)-

-Bindungswinkel (119.7 und 124.1°) weichen überraschenderweise nur wenig von den für ein sp^2 -hybridisiertes Atom zu erwartenden 120° ab und stimmen daher mit Winkeln überein, die für das THF-freie Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ erwartet werden. Im Vergleich mit den diskutierten Winkeln ist der $\text{C}(2)\text{-Si}(1)\text{-C}(3)$ -Winkel auffällig gestaucht: er ist mit 104.9° sogar kleiner als der Tetraederwinkel.

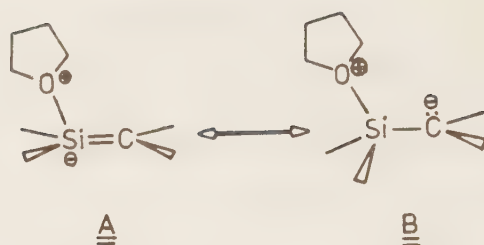
Diejenigen Winkel, an denen das THF-Sauerstoffatom beteiligt ist, können in zwei Gruppen unterteilt werden: der $\text{O-Si}(1)\text{-C}(1)$ -Winkel von 107.9° ist nämlich deutlich größer als die Winkel $\text{O-Si}(1)\text{-C}(2)/\text{C}(3)$ mit den Methylgruppen (97.9 und 96.5°).

Der Abstand zwischen $\text{Si}(1)$ und dem Sauerstoffatom beträgt $1.818 \text{ \AA}$ und ist demnach erheblich länger, als bislang für Si-O -Bindungen mit zweifachkoordinierten O-Atomen beschrieben (1.63 - $1.66 \text{ \AA}$)⁸⁾. Selbst Si-O -Bindungen mit dreifach koordiniertem O, etwa in Aluminosiloxanen, sind auffällig kürzer (1.66 - $1.76 \text{ \AA}$)^{22,23)}.

Die Längen der $\text{Si}(1)\text{-C}(2)/\text{C}(3)$ -Bindungen (1.850 und $1.858 \text{ \AA}$) stimmen gut überein mit den $\text{C}(1)\text{-Si}(2)/\text{Si}(3)$ -Bindungen (1.835 und $1.836 \text{ \AA}$). Sie sind geringfügig kürzer als Si-Me -Bindungen (1.879 - $1.907 \text{ \AA}$) in Silylgruppen mit streng sp^3 -hybridisierten Zentren. Die $\text{Si-}^t\text{Bu}$ -Bindungen sind etwas länger (1.939 und $1.927 \text{ \AA}$), was dem sterischen Druck zugeschrieben werden kann.

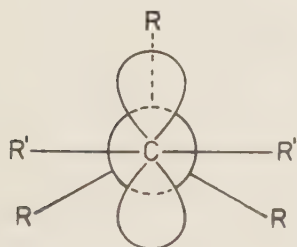
2.2.1.2. Strukturdiskussion

Der Bindungszustand in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ kann durch die Mesomerie ($\text{A} \longleftrightarrow \text{B}$) beschrieben werden:



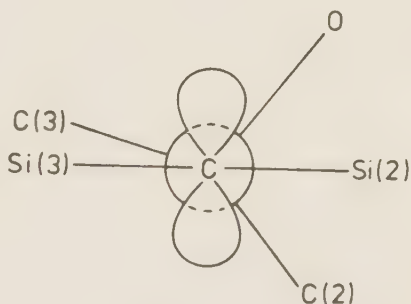
Die Grenzformel A unterstellt eine schwache Adduktbildung zwischen THF und dem fünfbindigen Siliciumatom, das dementsprechend 10 Valenzelektronen hat, was wiederum die Beteiligung eines d-Orbitals an der Bindung erfordert. Die Grenzformel B beinhaltet eine 1.3.-Ladungstrennung als Folge einer starken Adduktbildung. Der vierbindige Zustand des Siliciums wird hierbei durch Bildung eines carbanionischen Zentrums mit einem einsamen Elektronenpaar errungen. Die ziemlich lange Si-O-Bindung im Tetrahydrofuranaddukt $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ spricht eher für ein Übergewicht der Grenzformel A in der Mesomerie ($\text{A} \longleftrightarrow \text{B}$). Die Si(1)-C(1)-Bindungslänge selbst erlaubt keinen sicheren Aufschluß über die Natur dieser Bindung. Obwohl die Kürze dieser Bindung auf ein doppelt gebundenes Si-Atom weist, sollte nicht unerwähnt bleiben, daß z.B. die kurze P-C-Bindung in $\{\text{R}_3\text{P}=\text{CR}_2' \longleftrightarrow \text{R}_3\text{P}^{\oplus}-\text{C}^{\ominus}\text{R}_2'\}$ -Molekülen nicht nur mit einer (p-d) π -Überlappung zwischen dem einsamen Elektronenpaar am ylidischen C-Atom und geeigneten d-Orbitalen am Phosphor, sondern auch durch elektrostatische Anziehung zwischen den beiden lokalisierten Ladungen des zwitterionischen Moleküls erklärt wird^{24,25}. Allerdings erstrecken sich in Phosphoryliden die formalen Ladungen über zwei benachbarte Atome, während in der Grenzformel B eine Ladungstrennung über drei Atome erfolgt. Phosphanalkylene sind somit nicht direkt mit Donoraddukten von Silaethenen vergleichbar. Viele experimentelle und theoretische Untersuchungen an Phosphoryliden deuten auf eine freie

Rotation um die P-C-Bindung in Lösungen²⁴⁾. Im kristallinen Zustand bevorzugen Phosphorylide mit sterisch anspruchslosen Gruppen am P- bzw. C-Zentrum eine Konformation, in der das einsame p_z -Elektronenpaar am C-Atom hinsichtlich eines Substituenten am P-Atom auf Deckung steht²⁴⁾:



Phosphorylide

(Newman-Projektion
in Richtung C→P)



Silaethen-THF

(Newman-Projektion
in Richtung C(1)→Si(1))

Bei sterisch anspruchsvollen Substituenten findet man Abweichungen von dieser Konformation²⁶⁾.

Im $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ scheint im kristallinen Zustand eine ausschließlich durch sterische Wechselwirkungen der Substituenten am Si(1) und C(1) bestimmte Konformation vorzuliegen (s.oben). Insbesondere der Torsionswinkel C(3)-Si(1)-C(1)-Si(3) von 22.4° scheint die sterischen Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen am Si(1) und den t Butylgruppen am Si(3) zu verringern.

2.2.2. Massenspektrum von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$

Die im vorangegangenen Abschnitt diskutierten kristallographischen Eigenschaften von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ lassen erkennen, daß die komplexe Bindung von THF an das Me_2Si -Zentrum des Moleküls vergleichsweise schwach ist. Dafür spricht insbesondere der sehr große Bindungsabstand zwischen dem Si- und O-Atom.

Damit übereinstimmend wurde im Rahmen einer massenspektroskopischen Messung (Raumtemperatur, 70 eV) gefunden, daß der Übergang von der kristallinen in die gasförmige Phase offenbar mit der spontanen Trennung der Komplexbindung zwischen THF und Silaethen einhergeht: man erhält ein Mischspektrum der freien Bindungspartner THF und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$. Signale des undissoziierten Tetrahydrofuranats wurden nicht beobachtet.

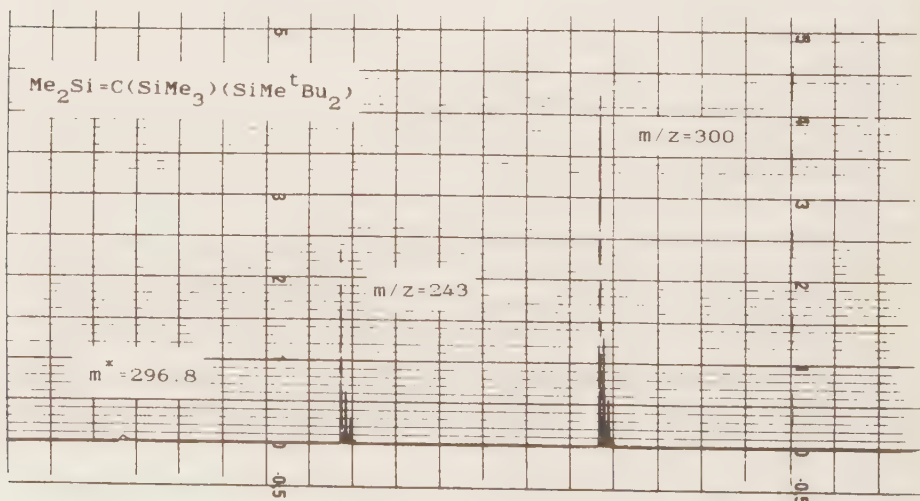


Abb. 2: Massenspektrum von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ (12 eV)

Für das Vorliegen eines "olefinischen" Moleküls mit leicht abzuionisierenden Doppelbindungselektronen spricht die starke In-

tensitätszunahme des Molekülionenpeaks bei Verringerung der Elektronenstoßenergie von 70 eV bis auf 12 eV. Das in Abb. 2 wiedergegebene Verbindungsspektrum (12 eV) weist nurmehr den Peak des Molekülions ($m/z = 300$), den Peak des um eine t Butyl-Masse armeren Ions ($m/z = 243$) sowie den Peak des metastabilen Übergangs $M^+ \longrightarrow (M-57)^+$ (m^* : 196.5 (gefunden), 196.8 (berechnet)) auf.

Die massenspektroskopischen Befunde lassen eine Erzeugung von $Me_2Si=C(SiMe_3)(SiMe^tBu_2)$ aus $Me_2Si=C(SiMe_3)(SiMe^tBu_2) \cdot THF$ durch Umkondensieren im Hochvakuum als möglich erscheinen. Tatsächlich vereinigen sich die in der Gasphase zunächst getrennt vorliegenden Komponenten wieder vollständig zum ursprünglichen Tetrahydrofuranat (vgl. Versuch 27). Man ist an das vergleichsweise leichtflüchtige Ammoniumchlorid erinnert, das sich ebenfalls durch Umkondensieren nicht in die Bestandteile NH_3 und HCl auftrennen läßt.

2.2.3. NMR-Spektren von $Me_2Si=C(SiMe_3)(SiMe^tBu_2) \cdot THF$

Die in Abschnitt 2.2.1. beschriebene Kristallstruktur von $Me_2Si=C(SiMe_3)(SiMe^tBu_2) \cdot THF$ läßt erkennen, daß sowohl die Methylgruppen von der Gruppe $Me_2Si=$ als auch die tert.-Butylgruppen der Gruppe Me^tBu_2Si unter sich nicht chemisch äquivalent sind. Damit wäre zu erwarten, daß im 1H -NMR-Spektrum der Verbindung $Me_2Si=C(SiMe_3)(SiMe^tBu_2) \cdot THF$ für die Me_2Si- bzw. für die Me^tBu_2Si Protonen je ein aufgespaltenes Signal auftritt.

In Wirklichkeit findet man für die Me_2Si- und die Me^tBu_2Si- Gruppe je ein Singulett (vgl. Abb. 3). Das erfordert eine Verdrillung der $Si=C$ -Bindung, wie nachfolgend veranschaulicht

(Newman-Projektionen mit Blickrichtung C $\rightarrow$ Si):

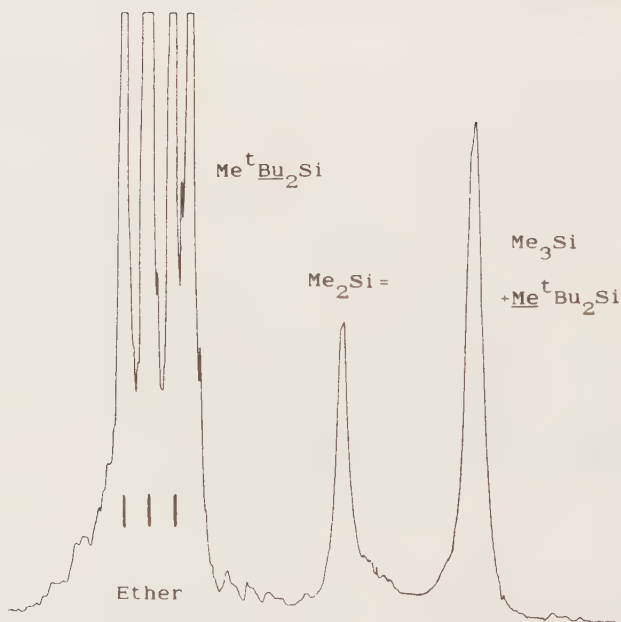
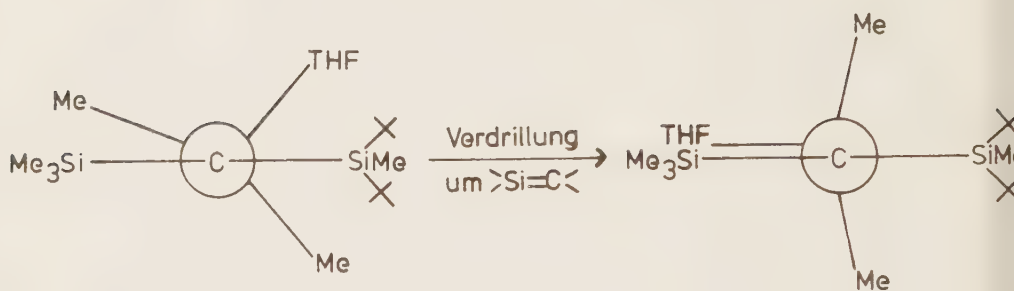
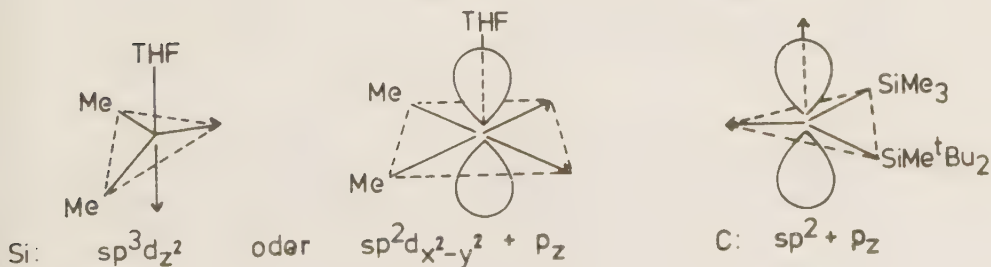


Abb. 3: ^1H -NMR v. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ in Et_2O

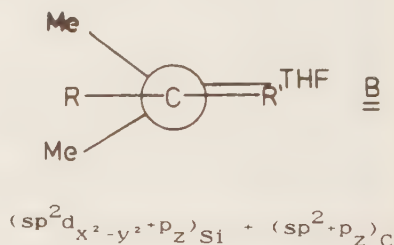
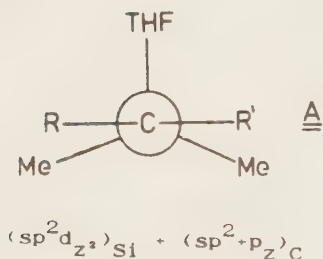
In diesem Zusammenhang erscheint die in Abschnitt 2.2.1. diskutierte Möglichkeit einer ylidischen Natur der Si=C-Bindung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ an Bedeutung zu gewinnen, da eine Rotation um die $(\text{>Si}=\text{C} \longleftrightarrow \text{Si}^{\oplus}-\text{C}^{\ominus})$ -Achse im Einklang mit den ^1H -NMR-Spektren von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ stünde. Andererseits müßte dann im Sinne obiger Mesomerieformel das stark positivierte Si-Atom eine festere THF-Koordination mit kurzer Si-O-Bindung bewirken (vgl. dagegen 2.2.1. und 2.2.2.) bzw. das stark negativierte C-Atom die Neigung des Silaethen-THFats zu elektrophilen Additionen erheblich fördern (vgl. dagegen 2.3.1.).

Damit stellt sich erneut die Frage, durch welches Si=C-Bindungsmodell die widersprüchlichen kristallographischen bzw. NMR-spektroskopischen Befunde im Falle des Silaethen-Tetrahydrofurans $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ erklärt werden können. Dabei wäre insbesondere zu klären, welcher Hybridisierungszustand des ungesättigten Si-Atoms vorliegt.

Für einen provisorischen Deutungsversuch sollen zwei Bindungsmodelle mit pseudo-trigonal-bipyramidalem bzw. pseudo-quadratisch-pyramidalem Silicium diskutiert werden:



Bewegt man in Gedanken je eines der beiden gewählten Si-Zentren und das sp^2 -hybridisierte C-Zentrum im Sinne des "Bananen-Bindungs-Modells" so aufeinander zu, daß sich die als Pfeile ange-deuteten Orbitale koplanar nähern, so resultieren folgende An-ordnungen im Moment bindender Überlappung:



Die Konfiguration B läßt sich zwanglos zu den NMR-spektroskopi-schen Befunden von $Me_2Si=C(SiMe_3)(SiMe^tBu_2) \cdot THF$ in Beziehung set-zen (vgl. weiter oben). Dagegen ist weder A noch B für sich al-leine zur Erklärung der Kristallstruktur des Silaethen-THFats ge-eignet: es ist aber denkbar, daß die Gitterkräfte eine "Durchmi-schung" der Hybridisierungs-Zustände des ungesättigten Silicium-atoms und damit eine aus A und B gemittelte Struktur erzwingen (vgl. nachstehende Tabelle):

Strukturmerkmal	<u>A</u>	<u>B</u>	arithm. Mittel	gefunden ²⁹⁾
∠ O-Si=C	135.0°	90.0°	112.5°	107.9°
∠ O-Si-Me	90.0°	90.0°	90.0°	97.2° (mittel)
∠ Me-Si-Me	120.0°	90.0°	105.0°	104.9°
∠ Me-Si=C	110.7°	135.0°	122.8°	121.9° (mittel)
Verdrillung um Si=C	0°	90.0°	45.0°	43.6°
Abwinkelung von Si=C	45.0°	0°	22.5°	23°

Zuletzt wäre noch die auffällige Linienverbreiterung des NMR-Signals für die Me_2Si -Protonen sowie des (gemeinsamen) Signals für die Me_3Si - und $\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ -Protonen zu diskutieren (vgl. Abb. 3). Dieser Sachverhalt kann über eine reversible THF-Abdissoziation erklärt werden, einem im Rahmen der NMR-Zeitskala offenbar sehr raschen Prozess. Ganz in diesem Sinne findet man beim Übergang von Diethylether zu Tetrahydrofuran als Lösungsmittel für das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ eine deutliche Verschmälerung der erwähnten Signale (vgl. Abb. 4), wobei man nicht zwischen freien und komplexierten THF-Molekülen unterscheiden kann: beide THF-Sorten liefern ein gemeinsames Signal (vgl. auch 2.4.2.).

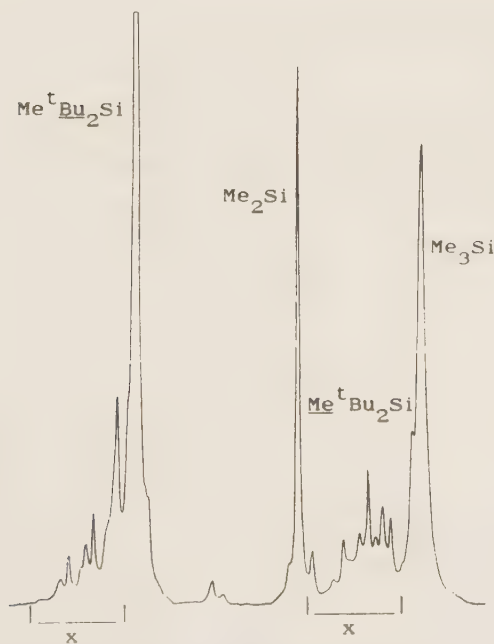


Abb. 4: ^1H -NMR v. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ in THF
x = Thermolyse-Produkte

Einen, die Interpretation der Struktur des Silaethens zusätzlich erschwerenden Effekt zeigt das ^1H -NMR-Spektrum einer benzolischen Lösung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ (Abb. 5): alle SiMe -Protonensorten bedingen nunmehr ein einziges, etwas verbreitertes Signal. Diese "Entartung" der siliciumgebundenen Methylgruppen-Signale legt die Formulierung einer fluktuierenden Struktur nahe (vgl. hierzu das im Abschnitt 1.3.3. zur Methylwanderung Besprochene):

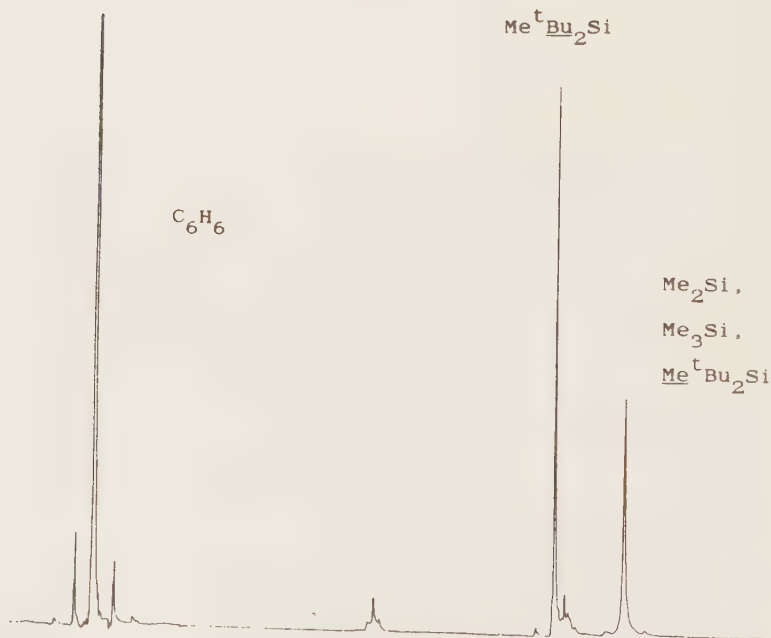
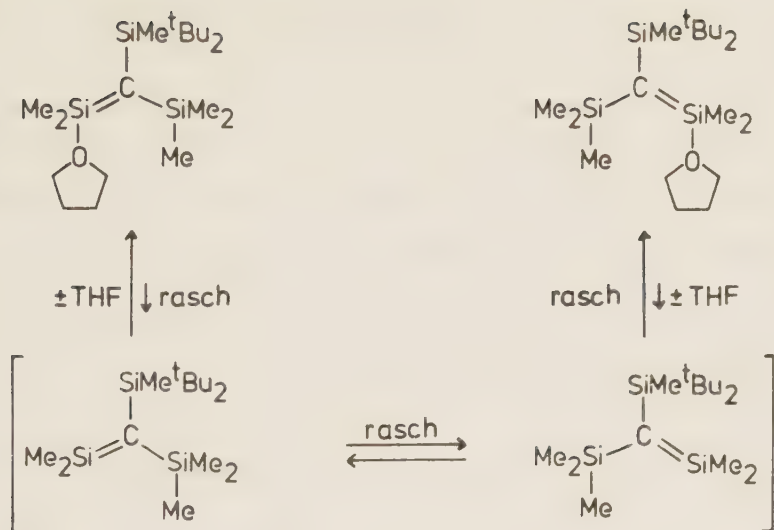


Abb. 5: ^1H -NMR v. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ in C_6H_6



Nachdem diese Methylgruppenwanderung offenbar erst nach der Abdissoziation von THF einsetzen kann, einem durch Benzol in ungeklärter Weise unterstützten Vorgang, wäre nunmehr anzunehmen, daß das ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ in Benzol demjenigen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ sehr ähnlich sein muß (vgl. Abschnitt 3.2.2.).

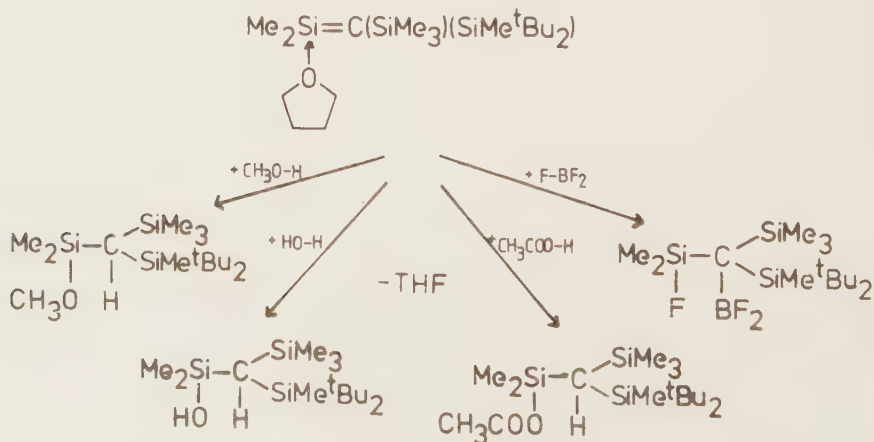
2.3. Reaktivität von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$

Das Tetrahydrofuranat $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ reagiert mit angebotenen Fängern in der Regel analog dem instabilen Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ (vgl. Einleitung, Abschnitt 2.). Offenbar erfolgen mithin die Umsetzungen meist über das freie Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$, das in kleiner Gleichgewichtskonzentration neben dem Tetrahydrofuranat vorliegt (vgl. NMR-Spektren, Abschnitt 2.2.).

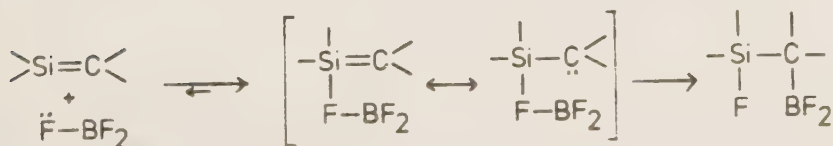
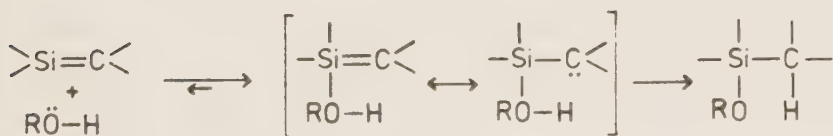
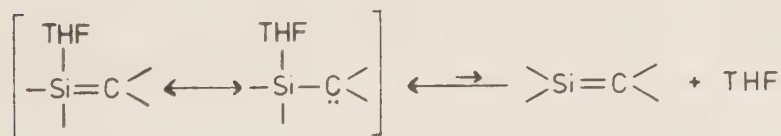
2.3.1. Insertionsreaktionen = Additionsreaktionen

2.3.1.1. Nucleophile Additionen

Mit den Fängern CH_3OH , H_2O , CH_3COOH und BF_3 (eingesetzt als Etherat $\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{BF}_3$) finden mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ Reaktionen statt, deren Ergebnisse (vgl. Formelschema) Einschiebungsprodukten des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ in Einfachbindungen (O-H bzw. B-F) darstellen (Versuche 33-37):



Die Reaktionen verlaufen offensichtlich in der Weise, daß die Lewis-Basen ROH (R=Me, H, MeCO) bzw. BF₃ (als Etherat) unter nucleophiler Substitution von siliciumgebundenem THF zunächst über ein Donoratom (Sauerstoff in ROH, Fluor in BF₃) Addukte mit der Lewis-Säure Me₂Si=C(SiMe₃)(SiMe^tBu₂) bilden. Aus sterischen Gründen und wegen der schwachen Bindung von THF an das Silaethen erfolgen die Substitutionen hierbei mit hoher Wahrscheinlichkeit auf dissoziativ aktiviertem Wege. Die gebildeten Addukte lagern sich dann unter irreversibler Wanderung der Reste H bzw. BF₂ (als Etherat) zum ungesättigten Kohlenstoff in die Reaktionsprodukte um:



Eine ebenfalls denkbare elektrophile Addition, die im Falle der Verbindungen ROH bzw. BF₃ mit einem Angriff des Protons bzw. des Boratoms auf das ungesättigte Kohlenstoffatom der Gruppe

$(\text{>Si}=\text{C} \longleftrightarrow \text{>Si}^{\oplus}-\text{C}^{\ominus})$ einsetzen würde, ist deshalb weniger wahrscheinlich, weil dann stärkere Säuren (z.B. CH_3COOH) rascher reagieren sollten als schwächere Säuren (z.B. CH_3OH), was nicht der Fall ist: setzt man nämlich ein äquimolares Gemisch aus CH_3OH und CH_3COOH ein (Versuch 36), so findet man - ganz im Sinne einer nucleophilen Addition - eine höhere Ausbeute an Methanol-Additionsprodukt (60% gegenüber 40% Essigsäure-Additionsprodukt).

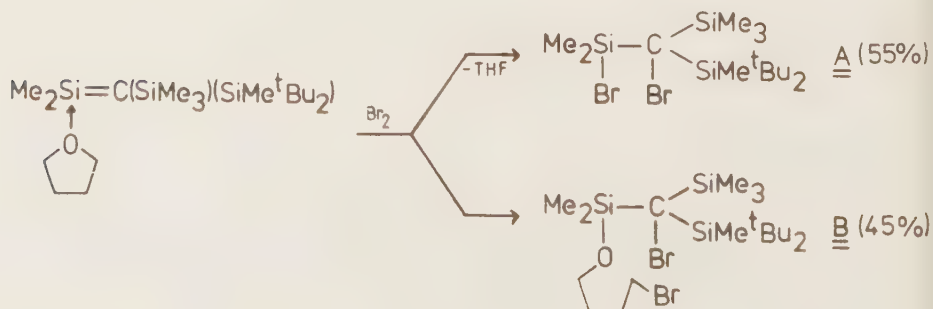
Im Falle des Wassers als Reaktand ist noch zu ergänzen, daß primär gebildetes Silanol $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})\text{-CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ entsprechend



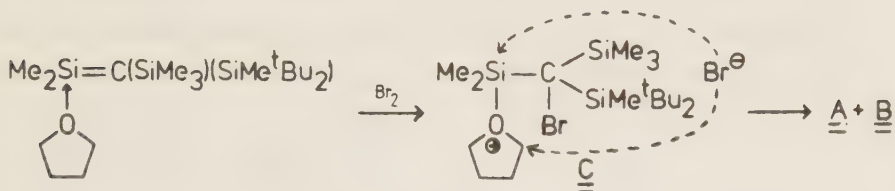
weiterreagiert. Diese - offenbar sehr rasch verlaufende - Reaktion findet auch dann noch teilweise statt (vgl. Versuch 33), wenn Wasser im Überschuß vorgelegt wird.

2.3.1.2. Elektrophile Addition

Die Reaktion zwischen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ und Brom liefert zwei Produkte (Versuch 38):



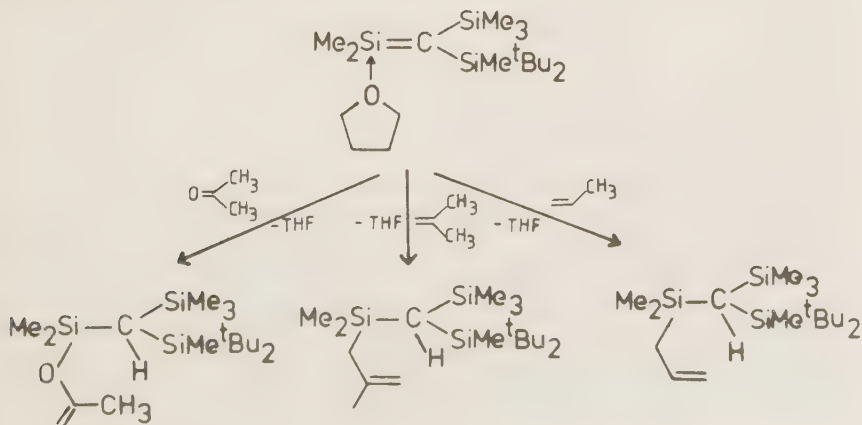
Die Bildung des Produkts B weist auf eine elektrophile Addition des Broms an die Si=C-Doppelbindung hin:



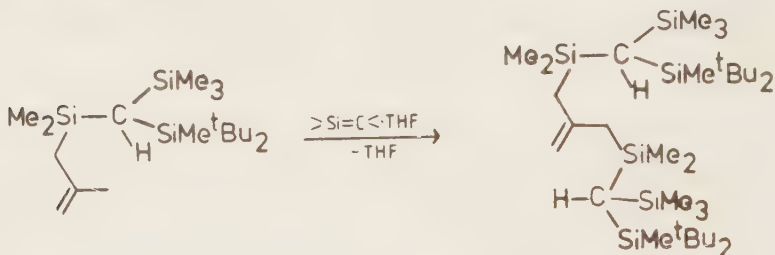
Es bildet sich hiernach zunächst unter Substitution von Br^- in Br_2 durch das Silaethen-THFat die (hypothetische) Zwischenstufe C; anschließend greift Br^- nucleophil entweder am Kohlenstoff des Tetrahydrofurans (Bildung von B) oder am ungesättigten Siliciumatom (Bildung von A) an.

2.3.2. En-Reaktionen

$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ reagiert mit Propen, Isobuten sowie Aceton zu Verbindungen ab, welche formal als En-Reaktionsprodukte des $\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ zu klassifizieren sind (Versuche 39-41):



Im Falle der Reaktion von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit Isobuten bleibt die Umsetzung nicht auf der wiedergegebenen Stufe stehen: ähnlich wie im Fall der Reaktion mit H_2O wird unter Verbrauch von weiterem $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ ein En-Reaktionsfolgeprodukt gebildet:



Die Erklärung hierfür ist, daß die im abgeschmolzenen NMR-Rohr durchgeführte Umsetzung (Versuch 40), zu der eine Etherlösung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit flüssigem Stickstoff eingefroren und anschließend Isobuten auf die erstarrte Ether/Silaethen-Phase aufkondensiert wurde, bereits im Zuge des Auftauens einsetzt. Möglicherweise erfolgt dabei die Durchmischung des zuerst schmelzenden bzw. verdampfenden Isobutens mit der später schmelzenden Ether/Silaethen-Phase so unvollständig, daß dem Silaethen während der Reaktion nur eine ungenügende Menge Isobuten gegenübersteht. Der Sachverhalt, daß $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ offenbar sehr rasch mit primär gebildetem En-Reaktionsprodukt reagiert, unterstreicht in besonderem Maße die hohe Reaktivität des Silaethens.

Das Produkt der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit Propen könnte formal ebenfalls eine zusätzliche En-Reaktion eingehen; doch hemmt hier erwartungsgemäß die sterisch stark abgeschirmte CH_2 -Gruppe den Reaktionsablauf. Da Aceton leicht so eingesetzt werden kann, daß es während der Reaktion immer in aus-

reichender Menge zur Verfügung steht, läßt sich die Reaktion mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ auf der Stufe eines primären En-Reaktionsproduktes anhalten. Ob letzteres Produkt nochmals mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ reagieren kann, wurde allerdings nicht überprüft.

2.3.3. Cycloadditionen

2.3.3.1. (2+4)-Cycloadditionen

Das Silaethen-Tetrahydrofuranat $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ setzt sich mit Butadien zu einem (2+4)-Cycloaddukt des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ um (Versuch 42):



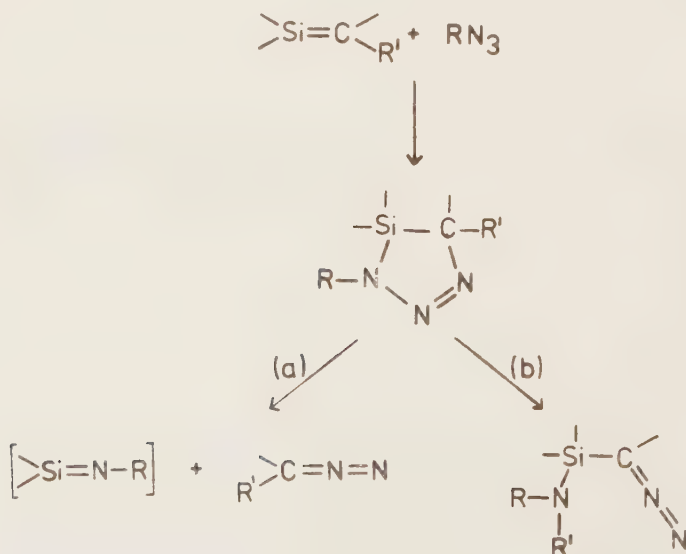
Das zum Nachweis von intermediär gebildeten Silaethenen gerne benutzte 2,3-Dimethyl-1,3-butadien¹⁷⁾ wurde nicht zur Umsetzung mit $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ eingesetzt. Dieses Butadienderivat ist außer zur (2+4)-Cycloaddition auch zur En-Reaktion befähigt. Aus sterischen Gründen wäre sogar zu erwarten gewesen,

daß im vorliegenden Falle die En-Reaktion bevorzugt ablaufen würde.

2.3.3.2. (2+3)-Cycloadditionen

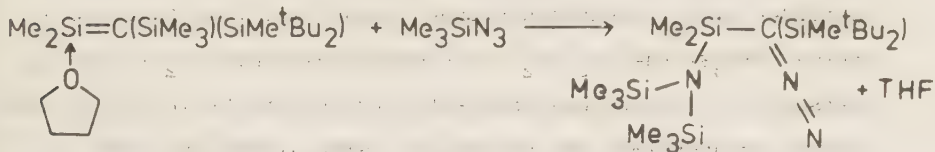
Reaktionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit Silylaziden

Die Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Trimethylsilylazid Me_3SiN_3 führt zu einem thermolabilen (2+3)-Cycloaddukt des Silaethens an die Azid-Gruppe von Me_3SiN_3 , welches teilweise gemäß Weg (a) in ein Silaketimin und ein Diazomethan-Derivat, teilweise gemäß Weg (b) unter Wanderung der Me_3Si -Gruppe vom Kohlenstoff zum silylgebundenen Stickstoff in ein Umlagerungsprodukt übergeht (R und R' im Schema = Me_3Si)¹³⁾:

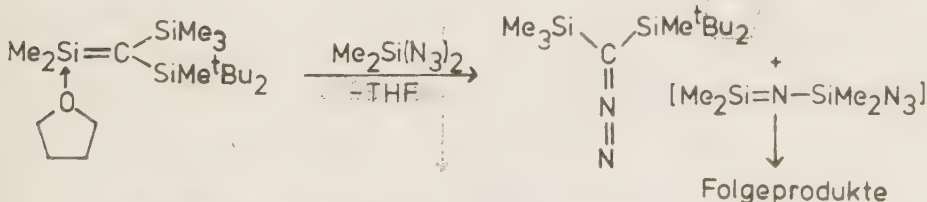


Bei Ersatz der azidgebundenen Trimethylsilylgruppe gegen zunehmend sperrigere Reste ($R = {}^t\text{BuMe}_2\text{Si}$, ${}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$, ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$) geht der Anteil der Reaktion (b) rasch auf Null zurück¹⁴⁾.

Bei der Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit Me_3SiN_3 ($R=R' = \text{Me}_3\text{Si}$) wird hauptsächlich der Weg (b) beschritten (Versuch 43). Dabei wandert erwartungsgemäß nicht die sperrige Gruppe $\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$, sondern die weniger sperrige Me_3Si -Gruppe:



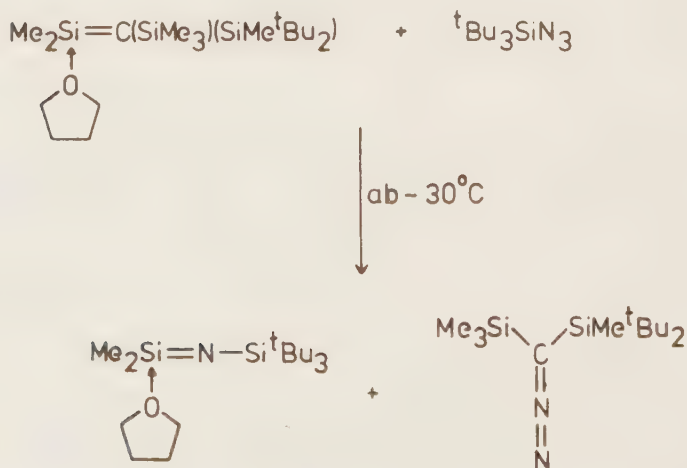
Wählt man Dimethylsilyldiazid $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ als Reaktionspartner ($R = \text{Me}_2\text{SiN}_3$) für $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$, so wird in bisher unerklärbarer Weise ausschließlich der Weg (a) beschritten (Versuch 44):



Beim Zusammengeben des sperrigen Azids ${}^t\text{Bu}_2\text{SiN}_3\text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ in Ether bei Raumtemperatur wird im Laufe von Tagen - lt. ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung - kein Azid verbraucht. Man beobachtet lediglich die langsame Thermolyse des Silaethens: die Azidgruppe von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiN}_3\text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ ist wohl gegen die Einwirkung des Silaethens zu stark abgeschirmt (Versuch 46).

Anhand von Kalottenmodellen erschien es denkbar, daß nach Er-
satz der $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}$ -Gruppe im besprochenen Azid ${}^t\text{Bu}_2\text{SiN}_3\text{-CH}(\text{SiMe}_3)_2$
durch eine tert.-Butyl-Gruppe, also beim Übergang zum Tri-tert.-
butylsilylazid ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$, eine Reaktion mit $\text{Me}_2\text{Si=C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$
•THF gerade noch möglich sein sollte.

Tatsächlich reagiert ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ mit $\text{Me}_2\text{Si=C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$
in etherischer Lösung bereits bei -30 bis -20°C . Die Umsetzung
erfolgt erwartungsgemäß (s.o.) ausschließlich auf dem Wege (a):
es bildet sich in mehreren Stunden quantitativ das Diazomethan-
derivat $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}^t\text{Bu}_2)\text{CN}_2$ sowie das Silaketimin $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3$
(Versuch 47). Allerdings entsteht letzteres nicht in freier Form,
sondern es übernimmt das von $\text{Me}_2\text{Si=C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ wäh-
rend der Reaktion abgespaltene THF und liegt somit als Tetrahy-
drofuranat $\text{Me}_2\text{Si=N-Si}^t\text{Bu}_3 \cdot \text{THF}$ vor:



${}^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Hinweise auf eine intermediäre Bildung
des (2+3)-Cycloaddukts ergaben sich nicht. Offenbar zerfällt das
Cycloaddukt von $\text{Me}_2\text{Si=C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ an ${}^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ unter den

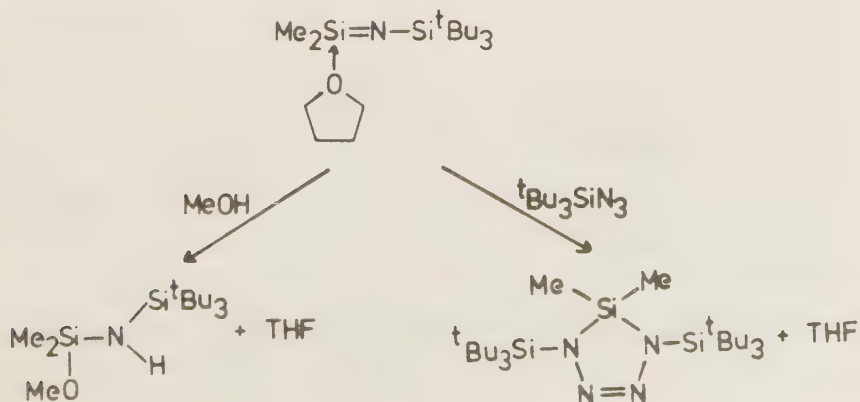
Reaktionsbedingungen (-30°C) viel schneller, als es entsteht.

Die Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \cdot \text{THF}$

Das gebildete Silaketimin-Tetrahydrofuranat läßt sich nach Abkühlen der Pentanlösung des nach Einengen der Reaktionslösung im Hochvakuum erhaltenen Rückstandes in Form farbloser Kristalle von löslichem Diazomethanderivat $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si})\text{CN}_2$ abtrennen (bzgl. der Charakterisierung von $(\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si})\text{CN}_2$ vgl. Versuch 47).

Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \cdot \text{THF}$ ist gegenwärtig noch nicht hinreichend genau, so daß an dieser Stelle nur erste Hinweise auf die Struktur gegeben seien: danach liegt die erhaltene Verbindung tatsächlich als Tetrahydrofuranat vor, wobei THF am ungesättigten Siliciumatom koordiniert ist. Der Bindungswinkel $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ beträgt etwa 160° .

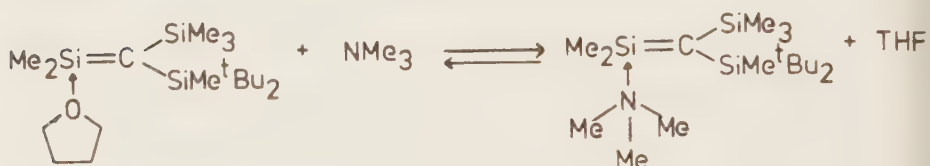
Die Identität der erhaltenen Verbindung konnte außer durch Strukturanalyse auch durch Umsatz der Verbindung mit CH_3OH zum bereits bekannten Methanoladdukt $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})\text{NH}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ ¹⁴⁾ bzw. mit $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ zu einem ebenfalls bekannten cyclischen Tetrazen¹⁴⁾ bewiesen werden (Versuch 47):



2.4. Austausch von THF in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ gegen
andere Donoren

2.4.1. Trimethylamin als Donor

Durch Behandeln von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ in Ether mit überschüssigem Trimethylamin wird das komplex gebundene THF quantitativ gegen Me_3N ausgetauscht (Versuch 48):

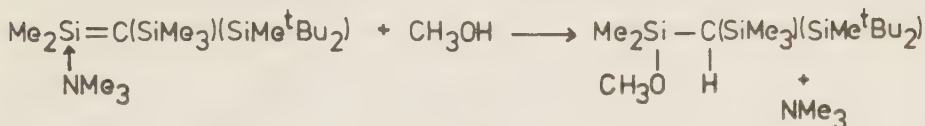


Das formulierte Gleichgewicht liegt offensichtlich ganz auf der rechten Seite: das leichtflüchtige Me_3N läßt sich im Hochvakuum nicht von dem THF abziehen.

Durch Abkühlen des in Pentan gelösten Reaktionsrückstandes erhält man das Trimethylaminat $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{NMe}_3$ in Form farbloser Nadeln. Es ist erwartungsgemäß thermostabiler als das Tetrahydrofuranat $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$: beim Erhitzen einer benzolischen Lösung des Trimethylamin-Komplexes auf 100°C im abgeschmolzenen NMR-Rohr konnten nach 3 Tagen lt. ^1H -NMR-Spektrum keine Thermolyseprodukte festgestellt werden (Versuch 49), während in derselben Zeit, aber schon bei 65°C , das Tetrahydrofuranat quantitativ zersetzt wird (Versuch 61).

Die Identität der Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{NMe}_3$

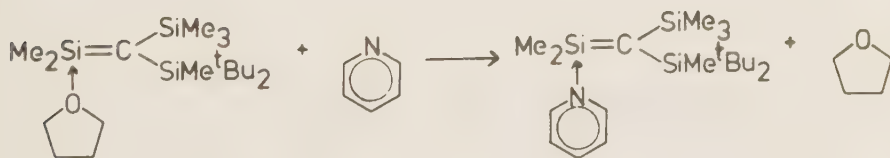
ergab sich aufgrund NMR-spektroskopischer Befunde, sowie durch eine Derivatisierungsreaktion, die entsprechend



zum weiter oben (2.3.1.1.) bereits erwähnten Addukt von MeOH und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ führt (Versuch 50).

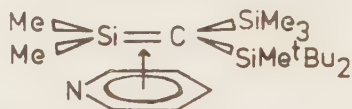
2.4.2. Pyridin als Donor

Fügt man zur Lösung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ in Ether bei -78°C überschüssiges Pyridin, so wird die Reaktionslösung augenblicklich intensiv burgunderrot, was für den raschen Austausch von THF in $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ gegen Pyridin spricht (Versuch 51):



Das Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt für $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ - im Unterschied zum Tetrahydrofuranat $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ - aufgespaltene Me_2Si - bzw. $\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ -Signale im Flächenverhältnis von jeweils 1:1 ($\Delta\text{ppm} = 2$ bzw. 25 Hz). Möglicherweise erzwingt das stärker als THF an das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ gebundene Pyridin eine bzgl. der >SiC< -Achse starre Anordnung des Moleküls. In diesem Zusam-

menhang wäre ein Addukt des Pyridins unter Beteiligung seines 6 π -Elektronensystems denkbar (" π -Komplex"; vgl. weiter unten):



Für die Möglichkeit eines 6 π -Komplexes spricht auch, daß alle Protonensignale des komplex gebundenen Pyridins gegenüber denjenigen von freiem Pyridin um einen annähernd gleichen Betrag zu tiefem Feld verschoben sind:

		Verschiebungen (ppm)	
	Protonen	freies Py	kompl. Py
	a	8.60	9.42
	b	7.25	7.94
	c	7.64	8.35

Aus dem erhaltenen Komplex mit Pyridin kann aber offenbar das Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ wieder in Freiheit gesetzt werden: fügt man bei -78°C zur Lösung des Komplexes in Ether Aceton, so beobachtet man im Zuge des Auftauens auf Raumtemperatur eine rasche Entfärbung der ursprünglich roten Lösung im Temperaturbereich von -30 bis 20°C . Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt die quantitative Bildung des weiter oben (2.3.2.) beschriebenen En-Reaktionsproduktes von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ mit Aceton (Versuch 53) an:

3. Über ein stabiles Silaethen

3.1. Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$

3.1.1. Aus ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF}\cdot\text{Cl}(\text{SiMe}_3)_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$

Löst man ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF}\cdot\text{Cl}(\text{SiMe}_3)_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (Darstellung und Charakterisierung vgl. Abschnitt 1.3.) in HCl-freiem Trimethylchlorsilan auf, so fällt bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde ca. 1 Mol LiCl pro 1 Mol eingesetztem ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF}\cdot\text{Cl}(\text{SiMe}_3)_2\cdot\text{Et}_2\text{O}$ aus (Versuch 54). Nach Abziehen aller flüchtigen Anteile des Reaktionsgemisches im Hochvakuum verbleibt ein gelber, viskoser Rückstand. Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des in Pentan gelösten Rückstandes weist auf die in ca. 60-70%iger Ausbeute erfolgte Bildung des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ neben anderen Produkten hin (bzgl. einer eingehenden Diskussion des ${}^1\text{H}$ -NMR-Verbindungsspektrums vgl. Unterabschnitt 3.2.3., bzgl. des chemischen Nachweises der Existenz von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ durch Reaktion mit Silaethenfängern vgl. Unterabschnitt 3.3.2.). Das gebildete Silaethen ließ sich von seinen Beimengungen nicht befreien; es konnte somit nicht in Reinsubstanz isoliert werden.

3.1.2. Aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$

Ähnlich wie im Falle eines mit Benzol als Schlepper betriebenen Wasserabscheiders läßt sich die im Abschnitt 2. näher charakterisierte Verbindung $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ mit Benzol als Schlepper von koordinativ gebundenem THF befreien und in das

reine, kristallisierbare Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ umwandeln (Versuch 60). Man kondensiert hierzu im Hochvakuum das Benzol einer in einem Kolben A befindlichen Lösung von umkristallisiertem $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ in einen auf -78°C gekühlten Kolben B, der reines LiBu als THF-Fänger enthält. Nach Kühlung von A auf -78°C und Erwärmen von B auf Raumtemperatur wird das Benzol wieder nach A zurückkondensiert. Man wiederholt den beschriebenen Vorgang mindestens 40 mal und kondensiert dann auf den von Benzol befreiten, zähflüssigen, leicht gelblichen Rückstand in A wasserfreies Pentan. Die erhaltene Pentanlösung wird 2-3 Tage auf -90°C (Bildung von Kristallkeimen), dann auf -78°C gekühlt. Man gießt das Pentan von den gebildeten Kristallen ab und befreit letztere von anhaftendem Lösungsmittel im Hochvakuum.

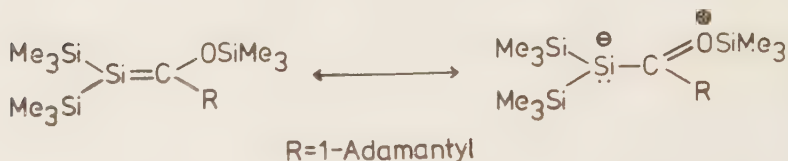
3.2. Charakterisierung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$

3.2.1. Struktur von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$

Die Struktur von Silaethenen und damit die Natur der Silicium-Kohlenstoff-Doppelbindung ist trotz einer Fülle experimenteller und theoretischer Untersuchungen^{6,7,17)} immer noch Gegenstand erheblicher Kontroversen. Detaillierte MO-Berechnungen ergaben für die einfachen Grundkörper $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ Si=C-Bindungslängen zwischen 1.69 und 1.71 Å^{7,27,28)} bei planarer Geometrie der >Si=C< -Gruppe. Gegenüber typischen Si-C Einfachbindungen³⁰⁾ werden also Verkürzungen von ca. 0.17 Å (9%) vorhergesagt.

Bisher wurde - wohl aufgrund der außergewöhnlich schwierigen Handhabung der labilen ungesättigten Siliciumverbindungen - nur

ein Beispiel eines bei Normalbedingungen metastabilen Silaethens bekannt, nämlich folgender von Brook et al.⁶⁾ isolierter und charakterisierter Silaenoether:



Die Röntgenstrukturanalyse des Silaenoethers ergab eine Si=C-Doppelbindungs-länge von 1.764 Å bei verzerrt trigonal-planarer Geometrie der ungesättigten Atome und einer Verdrillung von 14.6° um die Si=C-Bindung. Ursache der Abweichungen von der theoretisch geforderten räumlichen Geometrie soll die starke sterische Belastung an der Si=C-Bindung sein⁶⁾. Die gegenüber der theoretischen Erwartung deutlich längere Si=C-Bindung im Silaenoether ist durch den induktiven sowie auch den mesomeren Effekt des Me₃SiO-Substituenten (vgl. obige Mesomerieformel) erklärbar⁶⁾.

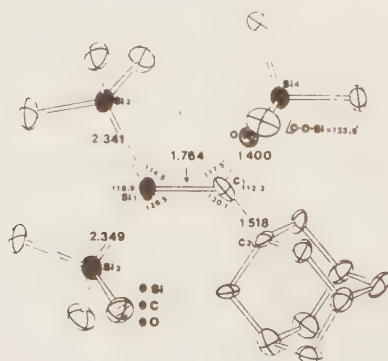


Abb. 6: ORTEP-Plot von (Me₃Si)₂Si=C(OSiMe₃)(Adamantyl)⁶⁾

3.2.1.1. Strukturbeschreibung

Die Kristallstrukturanalyse von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ wurde in Zusammenarbeit mit Dr. G.Müller vom Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität München durchgeführt. Die Molekülstruktur ist aus den nachfolgenden Abbildungen 7 und 8 zu entnehmen, besonders interessierende Bindungsabstände und -winkel sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

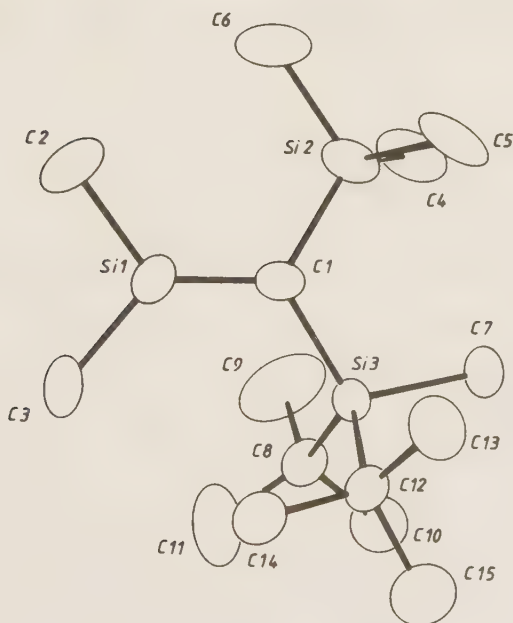


Abb. 7: ORTEP-Plot von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$

Tab. 2: Bindungsabstände und Bindungswinkel des Silaethens



Bindungsabstände (Å)

Si(1)-C(1)	1.702(5)	C(1)-Si(2)	1.865(5)
Si(1)-C(2)	1.851(5)	C(1)-Si(3)	1.890(5)
Si(1)-C(3)	1.842(5)		

Bindungswinkel (°)

C(1)-Si(1)-C(2)	127.0(3)	C(1)-Si(1)-C(3)	129.0(2)
C(2)-Si(1)-C(3)	104.0(3)	Si(1)-C(1)-Si(2)	119.5(3)
Si(1)-C(1)-Si(3)	122.8(3)	Si(2)-C(1)-Si(3)	117.7(2)

Der besonders interessierende Si=C-Abstand (Si1-C1) wurde zu 1.702 Å gefunden. Er ist damit drastisch kürzer als im Silaenol-ether (s.o.), stimmt aber überraschend gut mit dem für einfache, sterisch ungehinderte Silaethene berechneten Wert⁷⁾ überein. Die beiden ungesättigten Zentren Si(1) und C(1) sind beide trigonal-planar konfiguriert (Winkelsumme jeweils 360.0°). Abweichungen von den sp²-Standardwerten werden lediglich bei den Bindungswinkeln beobachtet. So sind die Winkel C(1)-Si(1)-C(2)/C(3) mit 127.0° und 129.0° deutlich größer als 120°, der Winkel mit den beiden Me₂Si-Methylgruppen C(2)-Si(1)-C(3) dagegen entsprechend kleiner (104.0°). Sie werden sicher durch die ekliptisch zueinanderstehenden Substituenten an Si(1) und C(1) verursacht, zumal keine nennenswerte Verdrillung um die Si=C-Doppelbindung beobachtet wird (1.6°; vgl. Abb. 8):

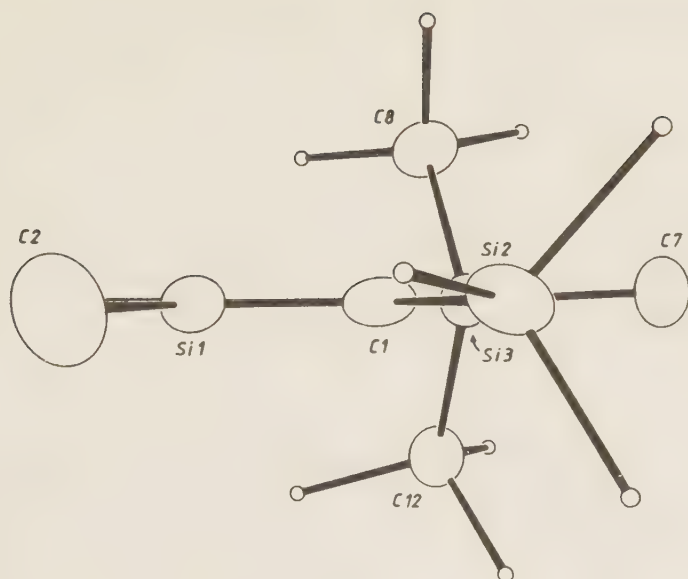


Abb. 8: Seitliche Ansicht v. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$

3.2.1.2. Strukturdiskussion

Die gefundene Geometrie des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ zeigt große Ähnlichkeiten zu der von Ethenen. Dies impliziert einen vergleichbaren Bindungszustand beider Systeme.

Nachfolgend sind zur Orientierung einige Strukturdaten des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ jenen für den Silaenolether $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(\text{Adamantyl})$ gefundenen sowie jenen für das Silaethen $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$ vorausberechneten tabellarisch gegenübergestellt:

	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \text{Me} \end{array} \text{Si}=\text{C} \begin{array}{c} \text{SiMe}_3 \\ \text{SiMe}^t\text{Bu}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array} \text{Si}=\text{C} \begin{array}{c} \text{OSiMe}_3 \\ \text{R} \end{array}$	$\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$
Abstand Si=C	1.702 Å	1.764 Å	1.69-1.71 Å
Verdrillung um Si=C	1.6°	14.6°	0°
Winkelsumme an >Si=	360.0°	359.9°	360.0°
Winkelsumme an $=\text{C}<$	360.0°	359.8°	360.0°

3.2.2. NMR-Spektren von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$

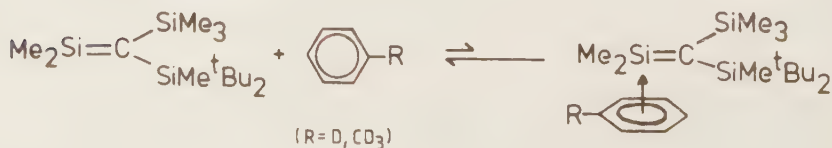
^1H -NMR-Spektren

Wie bereits in Abschnitt 2.2.3. angesprochen wurde, kann die Struktur des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ in Lösungen mit einer raschen Methylwanderung entsprechend



erklärt werden. Diese Fluktuation der siliciumgebundenen Methylgruppen Me_2Si und Me_3Si (ev. $\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$) führt - im Rahmen der NMR-Zeitskala - zur chemischen Äquivalenz der betreffenden Gruppen: im ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ in C_6D_6 bzw. $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ findet man deshalb ein gemeinsames Signal für alle Si-Me-Protonen (vgl. Abb. 9 und 10a).

Die im Falle C_6D_6 bzw. $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ als Lösungsmittel beobachtete unterschiedlich starke Verbreiterung des erwähnten Signals läßt sich darüberhinaus über eine geringfügige Lewis-Säure-Base-Wechselwirkung zwischen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ und Solvens-Molekülen (C_6D_6 , $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$) erklären:



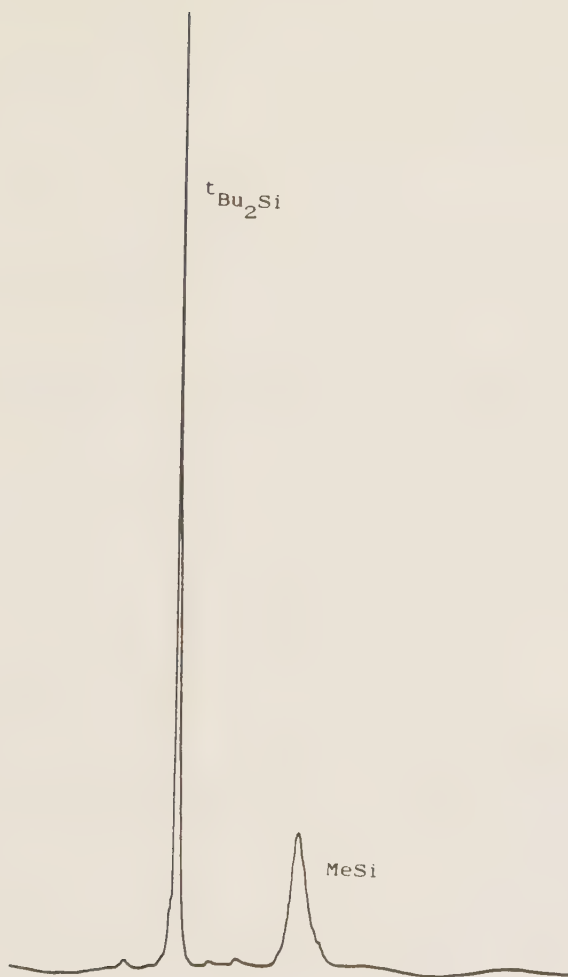


Abb. 9: ^1H -NMR v. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^{\text{tBu}_2})$ in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ (30°C)

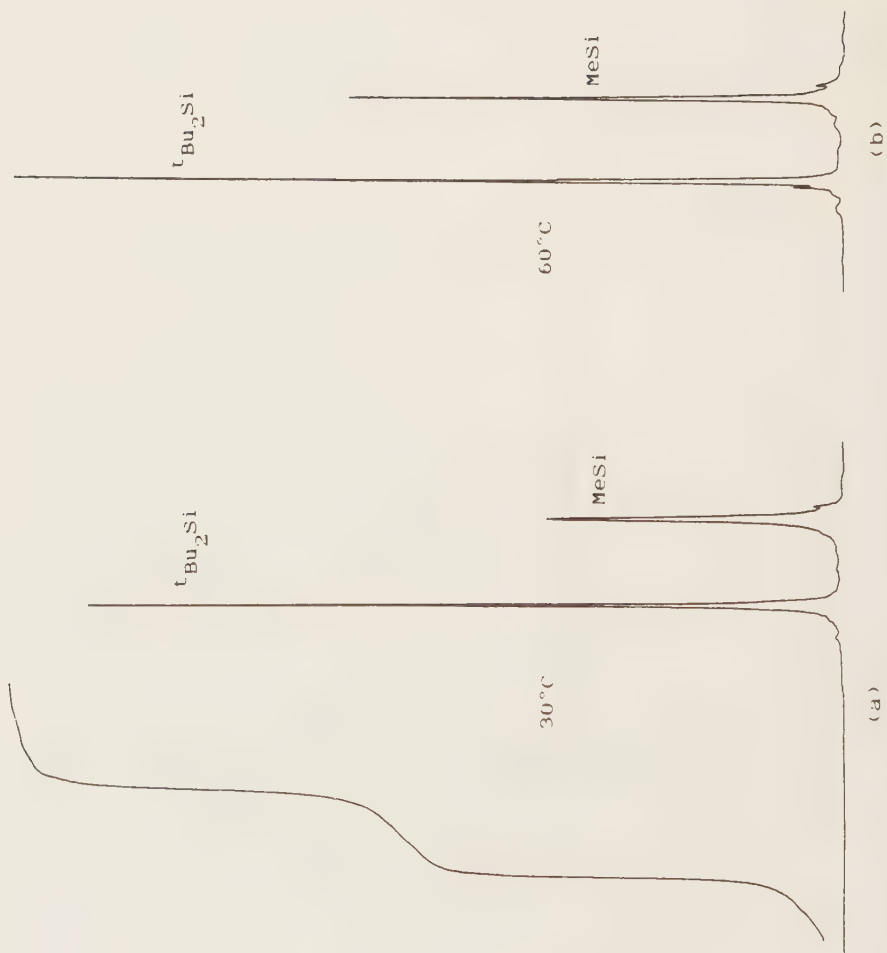


Abb. 10: ^1H NMR v. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2\text{tBu}_2)$ in C_6D_6

Die im Zuge einer Temperaturerhöhung um 30°C zu beobachtende deutliche Verschmälerung des diskutierten SiMe-Protonensignals von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ (vgl. Abb. 10b) wäre dann Ausdruck für eine Verschiebung des oben formulierten Gleichgewichts auf die Seite unsolvatisierten Silaethens.

Eine zusätzliche Erklärung der beobachteten Phänomene ist allerdings auch eine starke Temperaturabhängigkeit des weiter oben formulierten Methylwanderungsprozesses. In diesem Sinne wäre bei Tieftemperatur-NMR-Messungen zu erwarten, daß - aufgrund rascher Abnahme der Methylwanderungsgeschwindigkeit - die Aufspaltung des SiMe-Protonensignals beobachtet werden kann.

Tatsächlich findet man für $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ im Temperaturbereich von +10 bis -50°C (Abb. 11) einen allmählichen Übergang zum erwarteten Muster aus einem aufgespaltenen Me_2Si Signal sowie je einem einzelnen Signal der Me_3Si - und der $\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ -Gruppe (vgl. z.B. x-Signale in Abb. 11c).

Die Deutung der im Einklang mit einem Einfrieren der Methylgruppenwanderung stehenden Befunde wird aber dadurch erschwert, daß neben dem erwähnten Signalmuster (x in Abb. 11c) weitere Linien geringerer Intensität (y in Abb. 11c) beobachtet werden. Möglicherweise gehen im Sinne des oben postulierten Adduktbildungs-gleichgewichts mit dem Lösungsmittel die beiden Signalgruppen auf unsolvatisiertes und solvatisiertes $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ zurück.

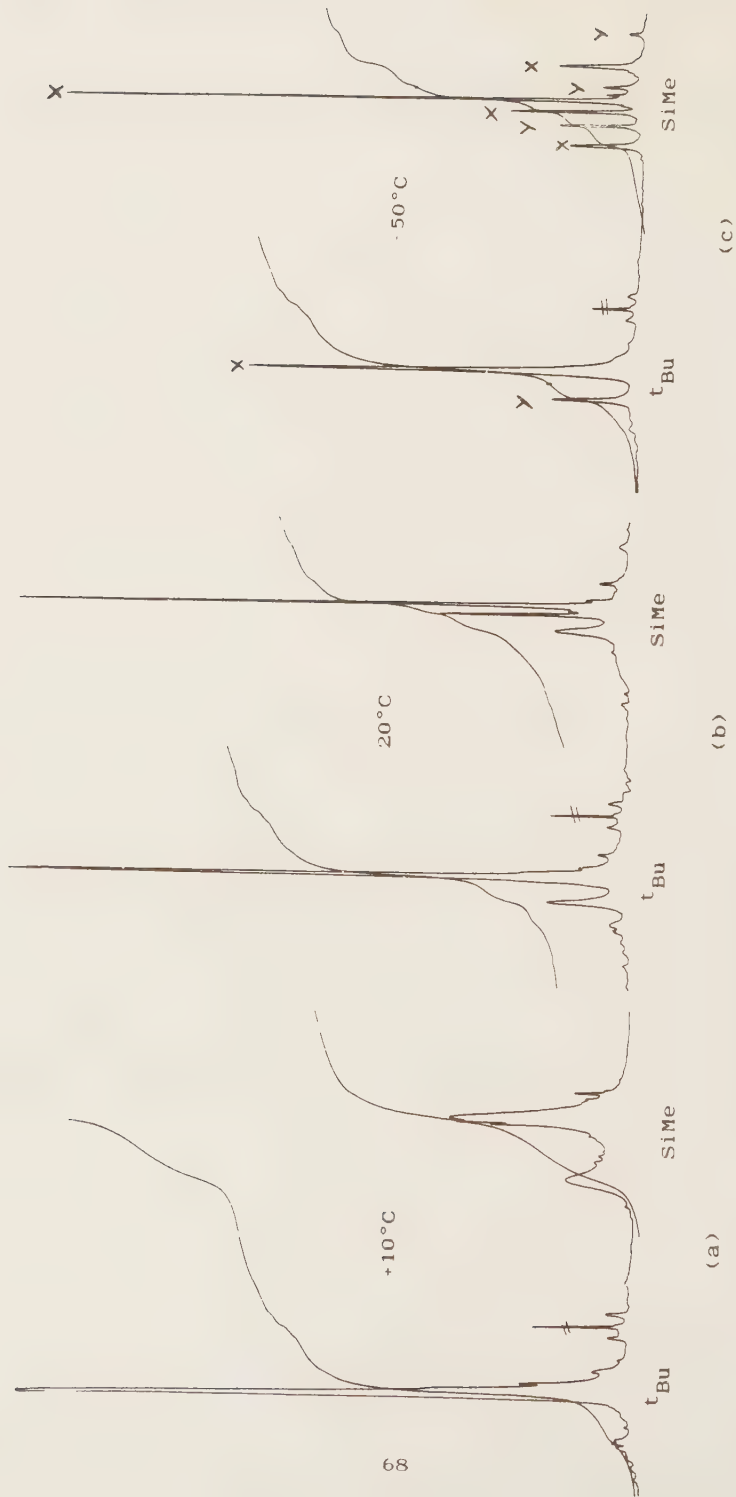


Abb. 11: ^1H -NMR Spektren von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}_2^t\text{Bu}_2)$ in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$

^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren

^{13}C - bzw. ^{29}Si -NMR-Spektren von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ wurden - aufgrund der im Falle von Protonenmessungen auftretenden temperaturabhängigen Phänomene - vorzugsweise bei tiefen Temperaturen (-70°C) aufgenommen (in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. B. Wrackmeyer). Sie sind in den Abb. 12 und 13 wiedergegeben und in nachstehender Tabelle hinsichtlich der am meisten interessierenden Verschiebungen für die sp^2 -hybridisierten Zentren $\underline{\text{C}}=\text{Si}$ (^{13}C) bzw. $\underline{\text{Si}}=\text{C}$ (^{29}Si) denjenigen des Silaenolethers $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(\text{Adamantyl})$ ⁶⁾ (vgl. Abschnitt 3.2.1.) gegenübergestellt:

	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \text{Me} \end{array} > \text{Si}=\text{C} < \begin{array}{c} \text{SiMe}_3 \\ \text{SiMe}^t\text{Bu}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{array} > \text{Si}=\text{C} < \begin{array}{c} \text{OSiMe}_3 \\ \text{R} \end{array}$
$^{29}\underline{\text{Si}}$	144.2 ppm	41.4 ppm
$^{13}\underline{\text{C}}$	77.2 ppm	214.2 ppm

Die für den Silaenolether $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Si}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(\text{Adamantyl})$ angegebenen ^{13}C - bzw. ^{29}Si -Verschiebungen resultieren offenbar aus einem hohen Gewicht der rechten Grenzformel der im vorigen Abschnitt bereits diskutierten Mesomerie $\{\text{Si}=\text{C}-\text{O}-\text{Si} \longleftrightarrow \text{Si}^--\text{C}=\text{O}^+\text{Si}\}$.

Die im Fall von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ gemessene chemische Verschiebung des ungesättigten Si-Atoms (144.2 ppm) ist die mit Abstand größte Tieffeld-Verschiebung, die bislang bei Si-Verbindungen aufgefunden wurde. Der Unterschied der ^{29}Si -Signallagen des ungesättigten und eines gesättigten Si-Atoms ist größenordnungs-mäßig vergleichbar mit dem Unterschied der ^{13}C -Signallagen eines sp^2 - und sp^3 -hybridisierten C-Atoms.

Die für das ungesättigte C-Atom von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ gefundene ^{13}C -Verschiebung von 77.2 ppm liegt betragsmäßig an der Hochfeldgrenze des für olefinische Kohlenstoffatome zu er-

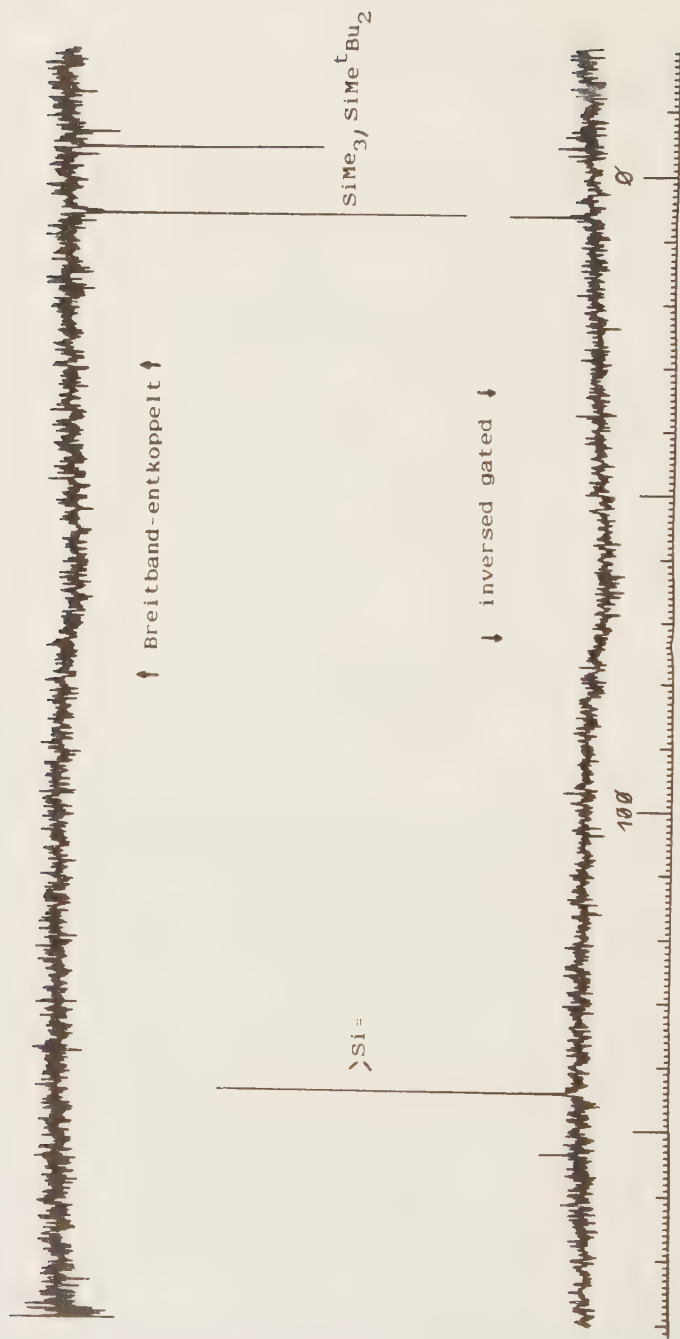


Abb. 12: ^{29}Si -NMR v. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ (-70°C)

- a $\text{C}(\underline{\text{CH}_3})_3$
- b $\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$
- c $(\text{H}_3\underline{\text{C}})_2\text{Si}$
- d $\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})^{\text{t}}\text{Bu}_2$
- e $\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_3$

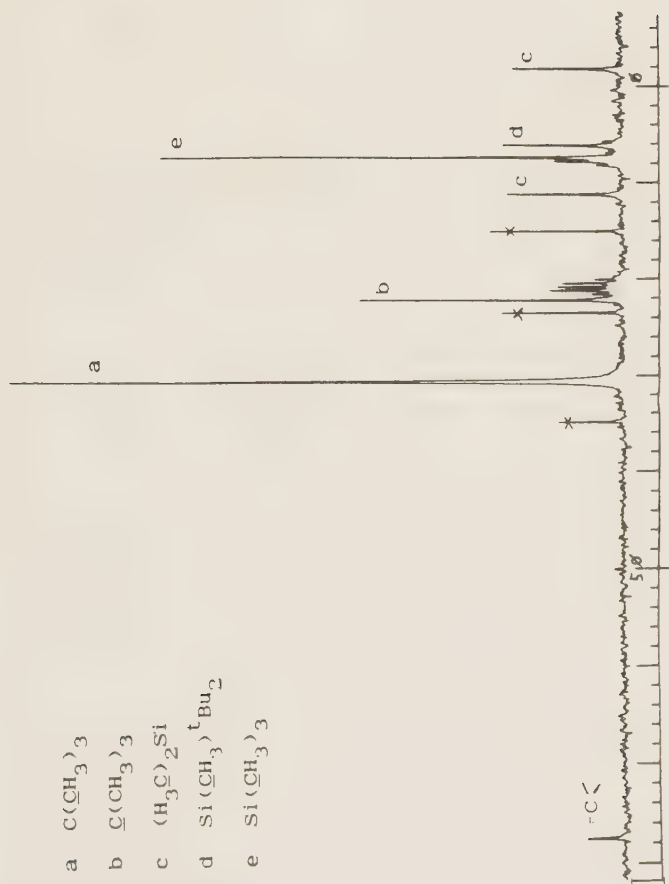


Abb. 13: ^{13}C NMR v. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^{\text{t}}\text{Bu}_2)$ in $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ (70°C)
(durchkreuzte Signale stammen v. restlichem Pentan)

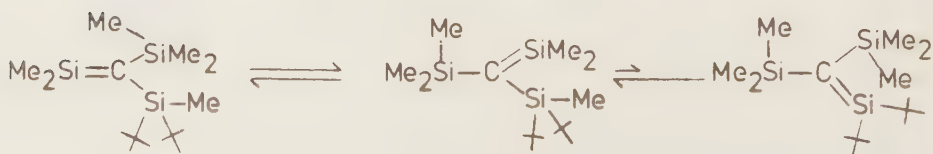
wartenden Bereichs. Dieser Befund ist wohl Ausdruck für eine un-symmetrische Ladungsverteilung an der Si=C-Bindung, hervorgerufen durch den Elektronegativitätsunterschied zwischen Kohlenstoff und Silicium.

3.3. Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$

Die thermische Stabilität von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ in Lösungen ist mit derjenigen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ vergleichbar: es zersetzt sich in Pentan und Benzol bei 60-70°C ebenso wie das THF-at erst im Laufe von 3-4 Tagen (bei 100°C in etwa 4-5 Stunden) zu bislang unbekannten Produkten (Versuch 61).

Im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösungen, das im Fall des solvutfreien Silaethens und des Tetrahydrofuranats identisch ist, findet man als auffälligstes Merkmal je ein Multipllett im Bereich chem. Verschiebungen von Vinyl- bzw. Allyl-Protonen. Daneben findet man ein Signal im Bereich, der für Gruppierungen Si_3CH typisch ist. Dies kann als Hinweis auf eine Spaltung von $^t\text{Butyl}$ -Gruppen gewertet werden.

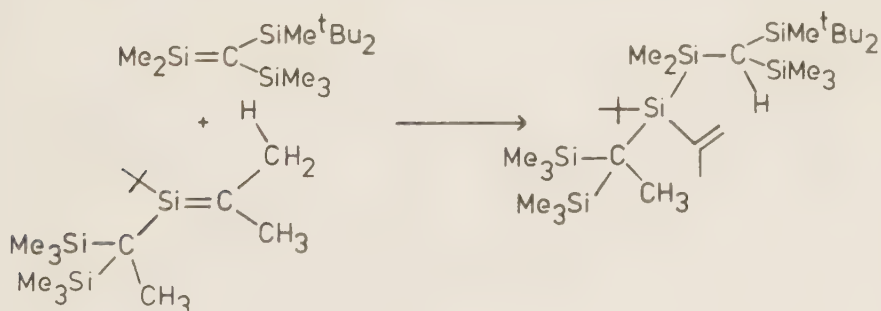
Eine Erklärung dafür, auf welchem Wege diese $^t\text{Butyl}$ -Spaltung bei $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ zustande kommen könnte, bietet sich anhand der - in vorangegangenen Abschnitten wiederholt diskutierten - 1.3.-Umlagerung siliciumgebundener Methylgruppen des Silaethens. Es konnte etwa folgendes Gleichgewicht vorliegen:



Würde sich nun eine Methylgruppenwanderung zwischen zwei C-Atomen wie folgt anschließen:

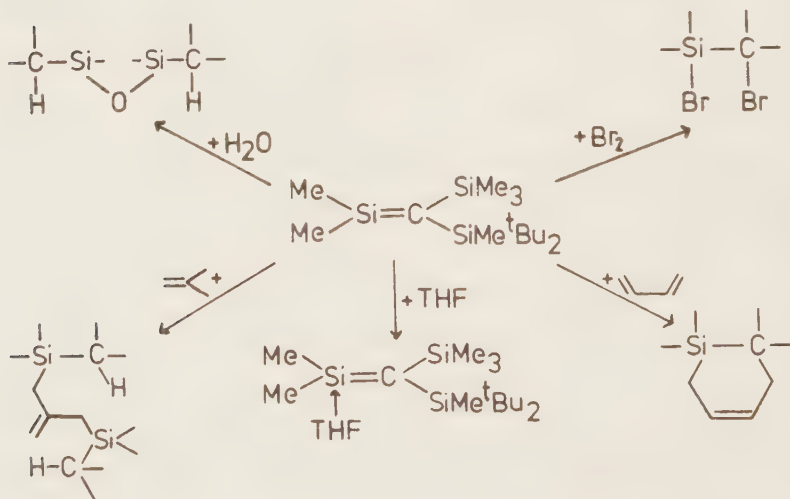


so könnte das gebildete Umlagerungsprodukt mit dem Ausgangs-Silaethen weiter zu einem En-Reaktionsprodukt abreagieren (ein Modellbeispiel für letzteren Reaktionstyp wurde von Brook et al. angegeben³¹⁾:



3.4. Reaktivität von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$

Löst man das gemäß Abschnitt 3.1.1. bereitete Produktgemisch, das etwa 60-70% Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ enthält in Tetrahydrofuran auf, so bildet sich das Silaethen-Tetrahydrofuranat $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ (Versuch 56). Das gleiche $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ -haltige Gemisch setzt sich, in Pentan gelöst, mit Wasser bzw. Brom zu Insertionsprodukten des Silaethens in die O-H-Bindung von H_2O bzw. in die Br-Br-Bindung von Br_2 um (Versuche 55 und 57). Isobuten bzw. Butadien reagiert mit dem Gemisch unter Bildung eines En-Reaktionsproduktes bzw. eines (2+4)-Cycloadduktes von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ (Versuche 58 u. 59):



Das metastabile Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ reagiert erwartungsgemäß analog dem instabilen Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$. Seine Reaktivität entspricht darüberhinaus auch der Reaktivität

des Tetrahydrofuranats $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$, was leicht zu erklären ist, da sich letztere Verbindung wie in Abschnitt 2.3. dargelegt - ebenfalls über zunächst freigesetztes Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ mit den angegebenen Reaktanden umsetzt.

C. Experimenteller Teil

1. Arbeitsmethoden

Die nachfolgend beschriebenen Versuche wurden mit einer Hochvakuum/Schutzgas-Technik durchgeführt. Zur Evakuierung der Apparaturen diente ein Öl-/Quecksilberdiffusionspumpensystem.

Der als Schutzgas eingesetzte, käufliche nachgereinigte Stickstoff wurde zur Entfernung von Sauerstoffspuren über einen geheizten Kupferkatalysator geschickt, daran anschließend zur Entfernung von Wasserresten über mit Kieselgel bzw. Magnesiumperchlorat gefüllte Trockentürme geleitet.

Die verwendeten Lösungsmittel Et_2O , THF wurden in einer Umlaufapparatur von einer Mischung aus Na-Draht und Benzophenon, Pentan von Na/K-Legierung abdestilliert. Toluol, Benzol, CH_2Cl_2 , CCl_4 wurden über Molekularsieb (4 Å) getrocknet.

2. Meßmethoden

Die Messung von ^1H -, ^7Li -, ^{11}B -, ^{13}C -, ^{19}F -, ^{27}Al -, ^{29}Si -NMR-Spektren erfolgte, wenn nicht anders vermerkt, bei einer Gerätegrundfrequenz von 90 MHz. Die chem. Verschiebungen relativ zum jeweiligen internen oder externen Standart sind im Falle von Tieffeld- (Hochfeld-) -Verschiebungen mit positivem (negativem) Vorzeichen angegeben.

An weiteren Meßgeräten standen zur Verfügung:

Infrarot-Gitterspektrometer Perkin-Elmer 325

Massenspektrometer Varian CH7

HPLC-Gerät (DuPont)

3. Analysenmethoden

Elementaranalysen (C,H,N-Bestimmungen) erfolgten durch Verbrennungs-Methoden.

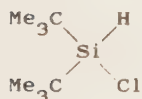
Die Bestimmung des Gehalts von Lithiumorganyl-Lösungen wurde mit der Wittig-Gilman-Methode durch vergleichende Säure-Titration des Gesamt- bzw. Restbasegehalts (nach Einwirkung von $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$) vorgenommen.

4. Versuchsbeschreibungen

Versuch 1: Darstellung von Bis(tert.butyl)chlorsilan

Zu 3l $t\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (1.65 molar in Pentan), vorgelegt in einem 4l-Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler, Younghahn-Tropftrichter, KPG-Rührer mit Teflonhülse, werden 250 ml Trichlorsilan in 250 ml Pentan so rasch zugetropft, daß das Gemenge regelmäßig siedet. Es entsteht eine gelbliche Lösung neben gelblichem Niederschlag. Das Lösungsmittel wird bei Normaldruck abdestilliert, der Rückstand anschließend in eine Aceton/Trockeneis-Falle kondensiert. Die Fraktionierung bei 89-91°C/100 Torr über eine kurze Vigreuxkolonne ergibt 334 g $t\text{Bu}_2\text{SiHCl}$ (80% d.Th.).

Identifizierung anhand authentischer Probe ^{Lit.1)}:



farblos, flüssig
Sdp. 178°C/760 Torr

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , i-TMS):

Chem. Versch. (ppm)

4.210

1.083

Zuordnung

Si-H

Si $t\text{Bu}_2$

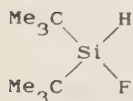
Massenspektrum (70 eV):

<u>m/z</u>	<u>rel. Intensität</u>	<u>Ion</u>
178	11.5	M^+
121	21.2	$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$
93	36.5	$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_2\text{H}_2$
79	23.1	$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{C}_3\text{H}_6$
57	100.0	$(\text{C}_4\text{H}_9)^+$
41	40.4	$(\text{C}_3\text{H}_5)^+$

Versuch 2: Darstellung von Bis(tert.butyl)fluorsilan

Zu 450 g trockenem ZnF_2 (dargestellt durch Fällung aus H_2O : $\text{ZnCl}_2 + 2.2\text{KF}$, abfiltrieren, zwei Tage vortrocknen bei 120°C , pulverisieren, trocknen im HV: Heizhaube Stufe I) werden 350 g $(^t\text{Bu})_2\text{SiHCl}$ gegeben und mind. 1.5 Tage bei $100\text{--}110^\circ\text{C}$ umgesetzt. Aus der grauen Masse werden alle flüchtigen Komponenten im ziehenden HV in einer mit Aceton/Trockeneis gekühlten Falle gesammelt. Die Fraktionierung über eine kurze Vigreux-Kolonne bei $92\text{--}94^\circ\text{C}/255$ Torr ergibt 270 g (85% d.Th.) an $(^t\text{Bu})_2\text{SiHF}$.

Identifizierung anhand authentischer Probe Lit.1):



farblos, flüssig
Sdp. $129^\circ\text{C}/760$ Torr

^1H -NMR (CCl_4 , i -TMS):

<u>Chem. Versch. (ppm)</u>	<u>Zuordnung</u>
4.151 (d, $J=48.0$ Hz)	Si-H
1.033 (d, $J=1.5$ Hz)	Si $^t\text{Bu}_2$

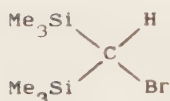
Versuch 3: Darstellung von Bis(Trimethylsilyl)brommethan

Ein Mol $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ (1.65 molar in Hexan) wird langsam zu einer Mischung von 44 ml (0.5 mol) HCCl_3 , 150 ml (1.2 mol) Me_3SiCl und 500 ml THF bei -78°C zugetropft (KPG-Rührer). Danach wird alles leichtflüchtige bei 10 Torr abgezogen (zuletzt das gebildete $n\text{-BuBr}$). Anschließend wird das Reaktionsprodukt im HV in eine mit Aceton/Trockeneis gekühlte Falle kondensiert. Die Fraktionierung des Kondensats ergibt bei $75\text{--}85^\circ\text{C}/10$ Torr 101.2 g (423 mmol, 85%) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBr}$.

^1H -NMR der Reaktionslösung (THF, Hexan):

<u>Chem. Versch. (ppm)</u>	<u>Zuordnung</u>	<u>%Ausbeute</u>
0.119	$(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$	5.0
0.158	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBr}$	90.0
0.231	$(\text{Me}_3\text{Si})\text{CHBr}_2$	5.0

Identifizierung anhand authentischer Probe Lit.2):



farblos, flüssig
Sdp. 70°C/10 Torr

$^1\text{H-NMR}$ (i-TMS):

Verschiebungen (ppm):

<u>CDCl_3</u>	<u>CCl_4</u>	<u>C_6H_6</u>	<u>Et_2O</u>	<u>Zuordnung</u>
0.177	0.150	0.108	0.171	SiMe_3
2.226	2.150	2.000	verdeckt	CH

Massenspektrum (70 eV):

<u>m/z</u>	<u>Ion</u>	<u>Intensität(%)</u>
238	M^+	14.2
223	$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$	78.0
150	$(\text{M}-\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_3)^+$	16.3
145	$(\text{Me}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{SiMe}_2)^+?$	14.2
137	$(\text{Me}_2\text{Si}-\text{Br})^+?$	23.4
129	$(\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}-\text{SiMe}_2)^+?$	17.7
85	$(\text{Me}_3\text{Si}-\text{C})^+?$	95.7
73	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$	100.0
59	$(\text{Me}_2\text{Si}-\text{H})^+$	68.1

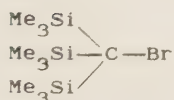
Anmerkung:

Die Nebenprodukte $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ und $(\text{Me}_3\text{Si})\text{CHBr}_2$ sind in ihren Ausbeuten voneinander abhängig: wenn entstandenes $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBr}$ mit einem Anteil $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ und Me_3SiCl zu $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ weiterreagiert, so fehlt am Schluß ein aliquoter Teil $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ um das primäre Produkt $(\text{Me}_3\text{Si})\text{CHBr}_2$ zu $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHBr}$ umzusetzen. Daraus ist zu schließen, daß $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CH}$ durch Einsetzen von je drei Äquivalenten $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ und Me_3SiCl quantitativ gebildet werden muß.

Versuch 4: Darstellung von Tris(trimethylsilyl)brommethan

91 ml n-BuLi (1.65 molar in Hexan) werden zu einer Mischung aus 16.6 g CBr_4 (50 mmol), 20 ml Me_3SiCl (160 mmol), 50 ml THF, 100 ml Et_2O bei -130°C (Pentan-Eisbad) getropft. Die entstandene gelbe Lösung entfärbt sich im Zuge des Auftauens nach Entfernung der Kühlung, wobei eine farblose Lösung neben farblosem kristallinen Niederschlag verbleibt. Nach Abziehen aller flüchtigen Komponenten im HV wird der Rückstand mit 50 ml Pentan aufgenommen, filtriert, das Filtrat auf etwa 25 ml eingeeengt und im Aceton/Trockeneisbad abgekühlt, wobei sich 9.5 g (60% d.Th.) an $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBr}$ abscheidet. (Rohausbeute lt. $^1\text{H-NMR}$ der Reaktionslösung 80% d.Th.)

Identifizierung anhand authentischer Probe Lit.3):



farblose Kristalle

Schmp.: $192-194^\circ\text{C}$

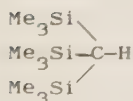
$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (i-TMS)

<u>Lösungsm.</u>	<u>Chem.Versch.(ppm)</u>	<u>Zuordnung</u>
Et_2O	0.241	SiMe_3
CCl_4	0.216	SiMe_3

Versuch 5: Darstellung von Tris(trimethylsilyl)methan

13 ml n-BuLi (1.65 molar in Pentan) werden bei -78°C zu einer Lösung von 6.3 g $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{CBr}$ (21 mmol) in 50 ml Et_2O getropft. Zur entstandenen gelblichen Lösung gibt man anschließend 50 ml $\text{HCl/Et}_2\text{O}$ (0.55 molar), wobei eine farblose Lösung neben farblosem kristallinen Niederschlag entsteht. Nach Abziehen alles Flüchtigen im stehenden ÖV ergibt die Fifi-Destillation bei $60-70^\circ\text{C}$ (ÖV) 4.4 g farblores Öl (90% d.Th.).

Identifizierung anhand authentischer Probe Lit.2):



farblos, flüssig

Sdp.: $50-60^\circ\text{C}/\text{ÖV}$

¹H-NMR (i-TMS):

<u>Lösungsm.</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>	<u>Zuordnung</u>
Et ₂ O	0.125	SiMe ₃
	-0.758	CH
CCl ₄	0.100	SiMe ₃
	-0.800	CH

Massenspektrum (70eV):

<u>m/z</u>	<u>Ion</u>	<u>rel. Intensität</u>
217	M ⁺ -CH ₃	100.0
145	(Me ₃ Si-CH-SiMe ₂) ⁺ ?	19.5
129	(Me ₂ Si-CH-SiMe ₂) ⁺ ?	19.5
85	(Me ₃ Si-C) ⁺ ?	13.3
73	(Me ₃ Si) ⁺	57.0

Anmerkung:

Das Produkt läßt sich wohl einfacher und billiger durch Umsatz von CHBr₃ mit 3 Me₃SiCl + 3 n-C₄H₉Li in THF bei -78°C gewinnen, wie aus der Art der Nebenprodukte bei der entsprechenden Darstellung von (Me₃Si)₂CHBr hervorgeht (siehe Versuch 3).

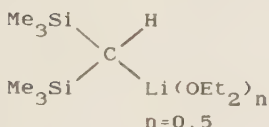
Versuch 6: Bromierung von Tris(trimethylsilyl)methan

0.46 g (2.0 mmol) (Me₃Si)₃CH werden in 10 ml CCl₄ mit 320 mg Br₂ am Sonnenlicht unter Rückfluß gekocht. Nach ca. 4h beträgt der Umsatz 50% d.Th., nach 8h sind ca. 85% Umsatz erreicht (vgl. Lit.2). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt lediglich die Signale der Verbindungen (Me₃Si)₃CBr (vgl. Versuch 4) und (Me₃Si)₃CH (vgl. Versuch 5).

Versuch 7: Darstellung von Bis(trimethylsilyl)methylolithium

130 ml n-C₄H₉Li (1.65 molar in Hexan) werden zügig bei -78°C zu einer Lösung von 50 g (210 mmol) (Me₃Si)₂CHBr in 200 ml Ether getropft. Nach Anlegen von ziehendem HV wird das Kühlbad entfernt, so daß unter langsamen Anwärmen auf RT alles Flüchtige abkondensiert. Das Produkt wird mit 85% Ausbeute erhalten und liegt zunächst als

Etherat vor.



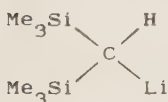
farblos, fest

$^1\text{H-NMR}$ (i-TMS)

Chem. Versch. (ppm)

<u>Et₂O</u>	<u>C₆H₆</u>	<u>Zuordnung</u>
-0.108 (18 H)	0.256 (18 H)	Me ₃ Si
-2.166 (1 H)	-2.083 (1 H)	CHLi
verdeckt	0.956 (t, 4/2 H)	O-CH ₂ -CH ₃
verdeckt	3.281 (q, 6/2 H)	O-CH ₂ -CH ₃

Zur Darstellung von etherfreiem Produkt erhitzt man das Etherat im HV bis max. 70°C (ca. 1°C/min).



farblos, fest

$^1\text{H-NMR}$ (C₆H₆, i-TMS):

Chem. Versch. (ppm)

	<u>Zuordnung</u>
0.172	SiMe ₃
-2.367	CH

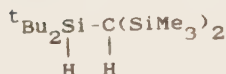
Auf Zusatz von H₂O wird erwartungsgemäß (Me₃Si)₂CH₂ gebildet (lt. $^1\text{H-NMR}$ im Vergleich zu Lit. 3)).

Versuch 8: Darstellung von $^t\text{Bu}_2\text{SiH-CH(SiMe}_3\text{)}_2$

Festes, etherfreies Bis(trimethylsilyl)methylolithium (Versuch 7, aus 50 g (210 mmol) (Me₃Si)₂CHBr) wird mit 34 g (210 mmol) $^t\text{Bu}_2\text{SiHF}$ 12 h auf 130°C erhitzt. Anschließende Fifi-Destillation im HV ergibt

bei 80-120°C 57.6 g (90% d.Th.) farbloses Produkt, das lt. $^1\text{H-NMR}$ aus dem gauche-Rotameren besteht.

Charakterisierung:



farblos, flüssig

Sdp.: 95-100°C/HV

Analysen:	%C	%H
ber.:	59.51	12.65
gef.:	59.36	12.23

$^1\text{H-NMR}$ (i-TMS):

Chem.Versch. (ppm):

Zuordnung	CCl_4	CH_2Cl_2	THF	C_6H_6
tBu_2Si (18H)	1.058(d)	1.056(d)	1.075(d)	1.092(d)
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}$ (18H)	0.167(d)	0.166(d)	0.183(d)	0.225(s, breit)
CH (1H)	-0.567(s)	-0.610(s)	-0.568(s)	-0.525(s)
SiH (1H)	3.717(s)	3.703(s)	verdeckt	3.850(s)

Bei 90°C liefert eine Lösung in CCl_4 (abgeschmolzenes Rohr) nur mehr je ein tert.-Butyl- bzw. Me_3Si -Signal (Übergang zu freier Rotation).

Massenspektrum:

m/z	<u>Intensitäten(%)</u>		Ion
	70 eV	15 eV	
302	1.4	-	M^+
301	1.1	-	$(\text{M}-1)^+$
287	4.2	-	$(\text{M}-\text{Methyl})^+$
274	4.2	-	$(\text{M}-\text{Ethylen})^+$
261	10.4	-	$(\text{M}-\text{Allyl})^+$
245	30.0	100.0	$(\text{M}-\text{tButyl})^+$
217	56.9	13.6	$(\text{M}-\text{tButyl-Ethylen})^+$
203	25.7	96.0	$(\text{M}-\text{tButyl-Propen})^+$
159	53.5	-	$(\text{M}-\text{tBu}_2\text{SiH})^+$

73	100.0	60.5	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$
59	70.8	40.7	$(\text{Me}_2\text{SiH})^+$
57	36.1	27.7	$(^t\text{Butyl})^+$

Versuch 8a: Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi} \cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O}$ mit $^t\text{Bu}_2\text{SiHF}$ in Benzol

Eine Lösung von 0.6 g (3 mmol) $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi} \cdot 0.5 \text{Et}_2\text{O}$, (Darstellung vgl. Versuch 7) in 5 ml Benzol wird mit 0.65 g (4 mmol) $^t\text{Bu}_2\text{SiHF}$ im abgeschmolzenem Rohr 24 h bei 115–120°C erhitzt, wobei sich farbloses LiF abscheidet.

Das ^1H -NMR-Spektrum der gelben Reaktionslösung zeigt die Bildung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ (3) (70% d.Th.) und $^t\text{Bu}_2\text{SiH-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (30% d.Th.) (Charakterisierung siehe Versuch 8a).

$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ bildet sich offenbar durch Deprotonierung von Benzol durch $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHLi}$ (in geringem Umfang wohl auch durch Deprotonierung von Et_2O aus dem Ausgangsmaterial).

Das so entstandene LiPh reagiert dann mit $^t\text{Bu}_2\text{SiHF}$ unter Bildung eines Substitutionsproduktes entsprechend:



Durch fraktionierte HV-Destillation des nach Einengen der Reaktionslösung erhaltenen Rückstandes, konnte $^t\text{Bu}_2\text{PhSiH}$ nicht in reiner Form isoliert werden. Es wurde anhand des ^1H -NMR-Spektrums des Destillations-Vorlaufs (40–75°C) als Hauptkomponente identifiziert.

^1H -NMR (i-TMS, CCl_4):

Zuordnung	Chem. Versch. (ppm)
C_6H_5 (5H)	7.670–7.170 (m)
$^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (18H)	1.051
SiH (1H)	3.880

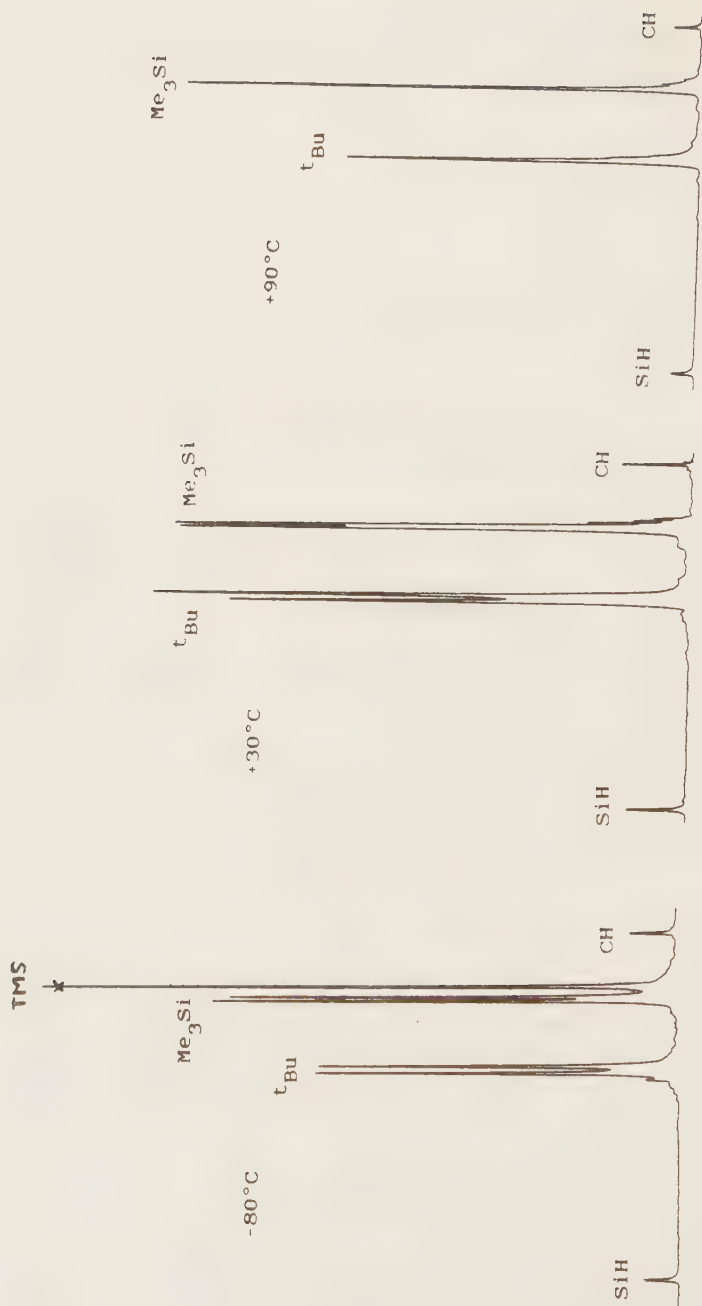
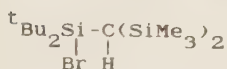


Abb. 14: ^1H -NMR v. $t\text{Bu}_2\text{SiH}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ in CH_2Cl_2

Versuch 9: Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$

16 g (100 mmol) Br_2 in 100 ml CCl_4 tropft man bei 0°C zu einer Lösung von 30 g (99.3 mmol) $t\text{Bu}_2\text{SiH-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ in 100 ml CCl_4 . Nach Abziehen des Lösungsmittels und überschüssigen Br_2 im HV bei Raumtemperatur, erhält man nach Sublimieren des Rückstandes bei $>120^\circ\text{C}/\text{HV}$ in fast quant. Ausbeute farbloses, kristallines $t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$.

Charakterisierung:



farblose Kristalle

Schmp.: 156°C

Analysen:

	%C	%H
ber.:	47.21	9.77
gef.:	47.80	10.21

$^1\text{H-NMR}$ (i-TMS):

Chem.Versch. (ppm):

<u>Zuordnung</u>	<u>CCl_4</u>	<u>C_6H_6</u>
$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}$ (18H)	0.282(s)	0.310(s)
$t\text{Bu}_2\text{Si}$ (18H)	1.140(s)	1.133(s)
CH (1H)	-0.050(s)	-0.092(s)

Massenspektrum (15 eV):

<u>m/z</u>	<u>rel. Intensität(%)</u>	<u>Ion</u>
380	1.1	M^+
365	19.8	$(\text{M-Methyl})^+$
323	93.0	$(\text{M-}t\text{Butyl})^+$
295	13.9	$(\text{M-}t\text{Butyl-Ethylen})^+$
281	14.3	$(\text{M-}t\text{Butyl-Propen})^+$
136	17.4	$(t\text{BuBr})^+?$
116	47.7	$(\text{C}_3\text{HBr})^+?$
73	20.9	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$
59	9.3	$(\text{Me}_2\text{SiH})^+$
57	5.8	$(t\text{Butyl})^+$

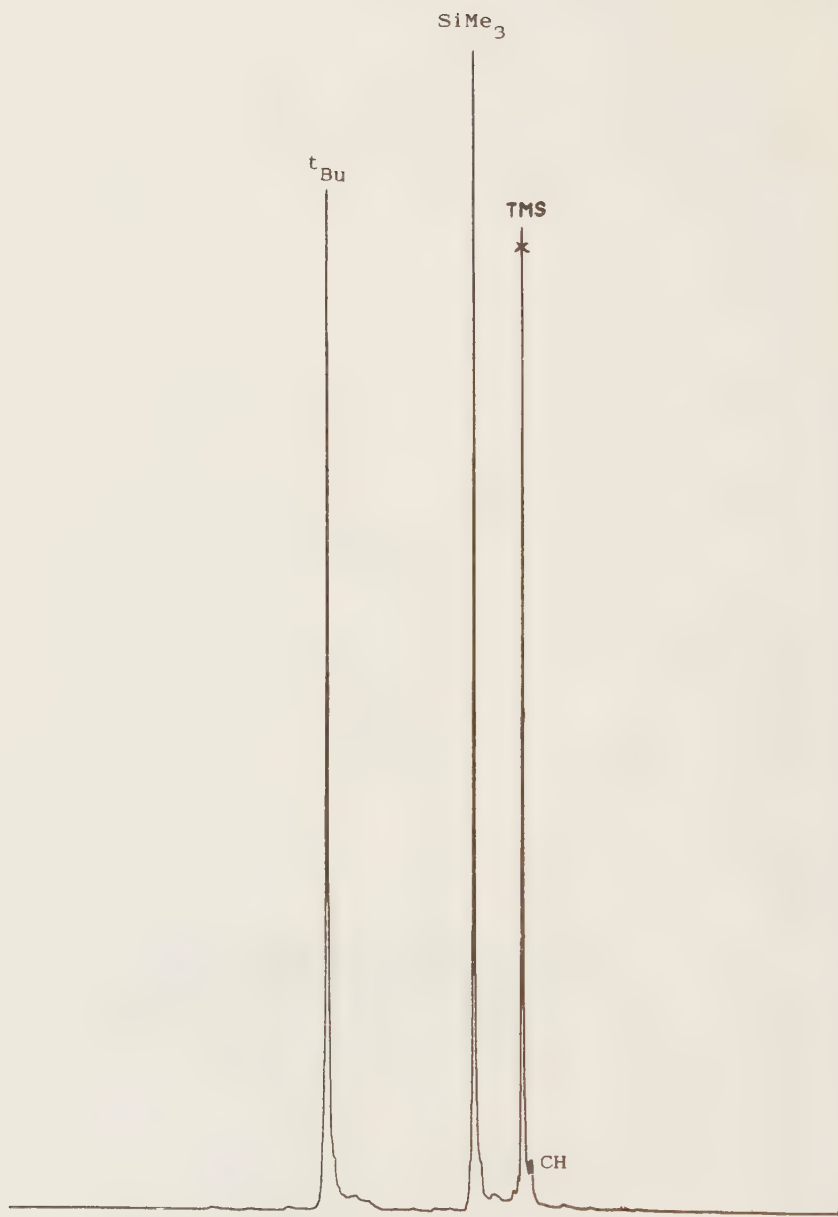
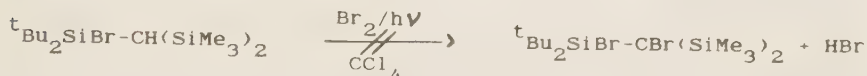


Abb. 15: ^1H -NMR v. $t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ in CCl_4

Versuch 10: Bromierung von $t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$

571 mg (1.5 mmol) $t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ und 0.6 ml (11.7 mmol) Br_2 werden in 6.0 ml CCl_4 gelöst und zwei Tage unter Bestrahlung mit einer 40 W-Glühbirne unter Rückfluß gekocht. Danach war ein leicht beige-farbenes Gemenge entstanden. Lt. $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit Versuch 9 war nur die Ausgangsverbindung vorhanden. Beim Einsatz von N-Br-Succinimid anstelle von Br_2 , wird ebenfalls keine Umsetzung erreicht (vgl. Lit.2).



Versuch 11: Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SiMe-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot x \text{ THF}$

0.857 g (2.25 mmol) $t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ und 4.5 mmol MeLi (Etherat) werden in 3.0 ml THF 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei quant. Umsetzung eintritt (50% Umsatz nach 4.5 h).

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (THF, i-TMS):

Chem.Versch. (ppm)

-0.033

0.941

-0.033

Zuordnung

Me_3SiC (18H)

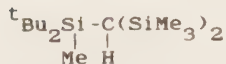
$t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ (18H)

$t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ (3H)

Versuch 12: Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SiMe-CH}(\text{SiMe}_3)_2$

Zu einer Lösung von $t\text{Bu}_2\text{SiMe-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot x \text{ THF}$ in Et_2O (oder THF) wird unter Kühlen H_2O gefügt. In exothermer Reaktion bildet sich das Hydrolyseprodukt, welches nach Abziehen alles Leichtfluchtigen im HV und Sublimation bei 60-70°C/HV in ein luftgekühltes Rohr als farblose, kristalline Verbindung erhalten wird.

Charakterisierung:



farblose Kristalle

Schmp.: 118-120°C

Analysen:

	%C	%H
ber.:	60.67	12.73
gef.:	60.30	12.70

^1H -NMR (i-TMS):

Chem. Versch. (ppm):

<u>Zuordnung</u>	<u>C₆H₆</u>	<u>CCl₄</u>
Me ₃ SiC (18H)	0.245	0.198
${}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (18H)	1.027	1.005
MeSi (3H)	0.200	0.161
CH (1H)	-0.503	-0.570

Massenspektrum (70 eV):

<u>m/z</u>	<u>rel. Intensität(%)</u>	<u>Ion</u>
316	2.2	M ⁺
301	14.3	(M-CH ₃) ⁺
275	13.2	(M-C ₃ H ₅) ⁺
259	100.0	(M-C ₄ H ₉) ⁺
217	40.6	(M-C ₄ H ₉ -C ₃ H ₆) ⁺
203	58.2	(M-C ₄ H ₉ -C ₄ H ₈) ⁺
129	48.9	(Me ₂ Si=CHSiMe ₂) ⁺
73	90.1	(Me ₃ Si) ⁺
59	29.1	(Me ₂ SiH) ⁺
57	13.2	(C ₄ H ₉) ⁺

Metastabile Ionen:

<u>m[*]ber.:</u>	<u>m[*]gef.:</u>	<u>mögl. Übergang</u>
181.8	181.5	259 → 217
159.1	159.1	259 → 203
81.9	82.0	203 → 129

Deprotonierung von $t\text{Bu}_2\text{SiMe-CH}(\text{SiMe}_3)_2$

0.143 g (ca. 0.38 mmol) $t\text{Bu}_2\text{SiMe-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ werden mit 0.76 mmol MeLi (Etherat) in 0.5 ml THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach fünf Tagen sind lt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch 55% Ausgangsmaterial neben 45% $t\text{Bu}_2\text{SiMe-CLi}(\text{SiMe}_3)_2$ vorhanden (Charakterisierung s. Versuch 11 und 12).

Versuch 13: Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SiH-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$

3,0 g (10 mmol) $t\text{Bu}_2\text{SiH-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ und 20 mmol MeLi (Etherat) in 13 ml THF werden fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemenges auf 0°C fügt man 2,5 ml Me_3SiCl dazu. Nach 0.5 h werden alle flüchtigen Anteile bei RT/HV abgezogen. Der Rückstand wird mit Et_2O aufgenommen und die entstandene Lösung nach Abfiltrieren des LiCl direkt weiterverwendet.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (i-TMS):

Chem.Versch. (ppm):

<u>Zuordnung</u>	<u>Et₂O</u>	<u>THF</u>	
<u>t</u> <u>Bu</u> ₂ Si (18H)	0.964	0.883	
<u>Me</u> ₃ SiC (2×9H)	-0.046	-0.164	
	-0.079	-0.202	?(gauche/trans 1:1)
<u>THF</u> (4×4H)	1.930	-	
	3.780	-	

Das gesuchte SiH-Signal wird jeweils durch THF-Signale verdeckt. Durch Zusatz von H_2O erhält man die Ausgangsverbindung quant. zurück (lt. $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit authentischer Probe).

Versuch 14: Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$

Von 7.0 ml F_2CBr_2 werden ca. 6.0 ml bei $-78^\circ\text{C}/\text{HV}$ umkondensiert. Danach wird das erhaltene Kondensat auf eine mit N_2 eingefrorene Menge von ca. 10 mmol $t\text{Bu}_2\text{SiH-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$ in Et_2O aufkondensiert. Nach Auftauen und Rühren über Nacht wird alles Leichtflüchtige

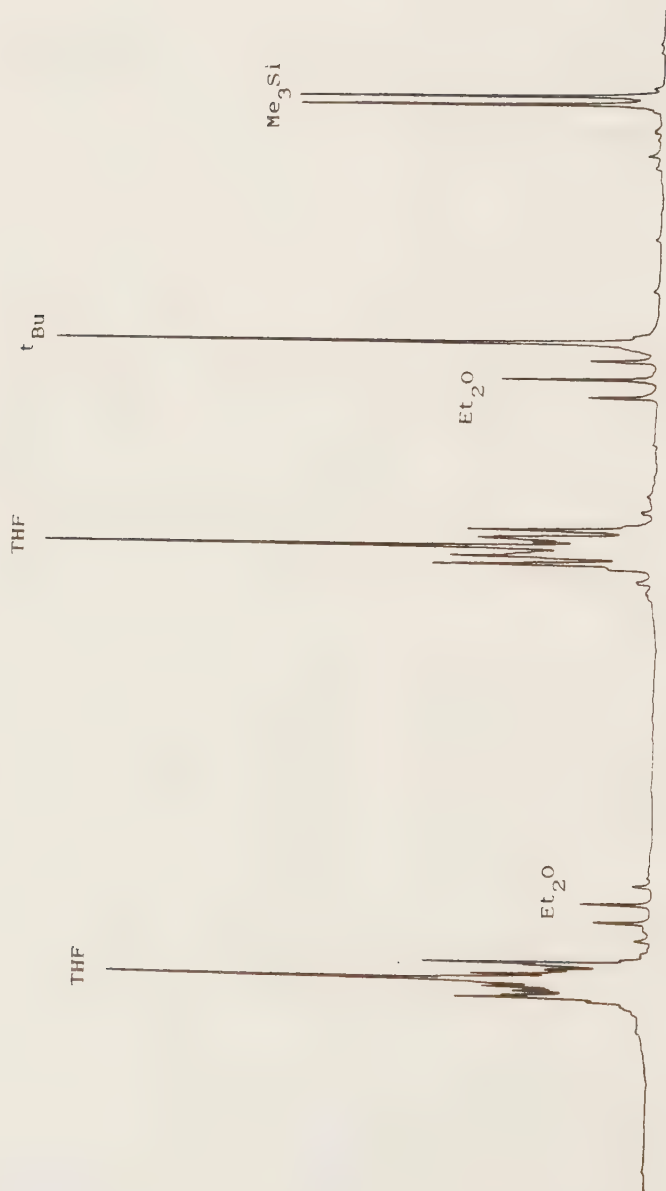


Abb. 16: $^1\text{H-NMR}$ v. $t\text{-Bu}_2\text{SiH-Cl}$ in THF (Reaktionslösung)

abgezogen, mit Pentan aufgenommen, filtriert und langsam bei 65°C/HV über Nacht sublimiert. Man erhält in 85% Ausbeute farblose Kristalle von $t\text{Bu}_2\text{SiH-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$.

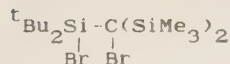
$^1\text{H-NMR}$ (Et_2O , i-TMS):

<u>Chem. Versch. (ppm)</u>	<u>Zuordnung</u>
1.224	$t\text{Bu}_2\text{Si}$ (18H)
0.351	Me_3SiC (18H)
4.072	SiH (1H)

Weitere Charakterisierung durch Umsetzung mit Br_2 zum Dibromid $t\text{Bu}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$:

Setzt man $t\text{Bu}_2\text{SiH-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit der äquimolaren Menge Br_2 in CCl_4 bei 0°C um, so erhält man quant. $t\text{Bu}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in Form von farblosen Kristallen, nach Abziehen alles Flüchtigen im HV.

Charakterisierung:



farblose Kristalle
Schmp.: 182-184°C

Analysen:	%C	%H
ber.:	39.12	7.87
gef.:	39.86	7.85

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , i-TMS):

<u>Chem. Versch. (ppm)</u>	<u>Zuordnung</u>
1.302	$t\text{Bu}_2\text{Si}$ (18H)
0.435	Me_3SiC (18H)

Massenspektrum (15 eV):

<u>m/z</u>	<u>rel. Intensität(%)</u>	<u>Ion</u>
460	0.0	M^+
445	18.0	$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$
403	100.0	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+$
361	42.6	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_3\text{H}_5)^+$
347	16.4	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_8)^+$

323	30.0	$(M-C_4H_9Br)^+$
293	39.8	?
267	29.1	$(M-C_4H_8-C_4H_9Br)^+$
251	24.2	$(M-C_4H_8-SiMe_3Br)^+$
137	9.0	$(C_4H_9Br)^+$
129	20.5	$(Me_2Si=CHSiMe_2)^+$
73	64.8	$(Me_3Si)^+$
57	90.9	$(C_4H_9)^+$

Metastabiles Ion:

$m^*_{\text{ber.}}$	$m^*_{\text{gef.}}$	mögl. Übergang
323.4	323.2	403 $\rightarrow$ 361

Versuch 15: Umsetzung von $t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ mit LiBu

Zu 0.136 g (0.3 mmol) $t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ in 1.0 ml Ether werden 0.18 ml n-BuLi (1.65 molar in Hexan) bei -78°C getropft. Die entstandene gelbe Lösung entfärbt sich beim Auftauen und scheidet etwas farblosen Niederschlag ab. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung zeigt ein Gemisch von weitgehend unbekannten Reaktionsprodukten.

$^1\text{H-NMR}$ der Reaktionslösung (SiMe-Bereich, i-TMS, Et_2O):

0.313 (12%; $t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$), 0.296 (16%), 0.286 (6%), 0.275 (11%), 0.228 (11%), 0.155 (19%), 0.130 (9%), 0.076 (5%).

Versuch 16: Darstellung von $t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$

Zu einer Lösung von 95.5 g (250 mmol) $t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ und 3.5 g (12.5 mmol) 18-Krone-6 in 500 ml Benzol fügt man trockenes $\text{KF}^{9,10}$ in drei Portionen à 20 g im Laufe von 24 h. Anschließend wird die Mischung zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration und Abziehen des Lösungsmittels ergibt die Destillation bei $80-100^\circ\text{C}/\text{HV}$ das gesuchte Produkt als farblose, kristalline Masse, bestehend aus den gauche/trans-Rotameren (5:6).

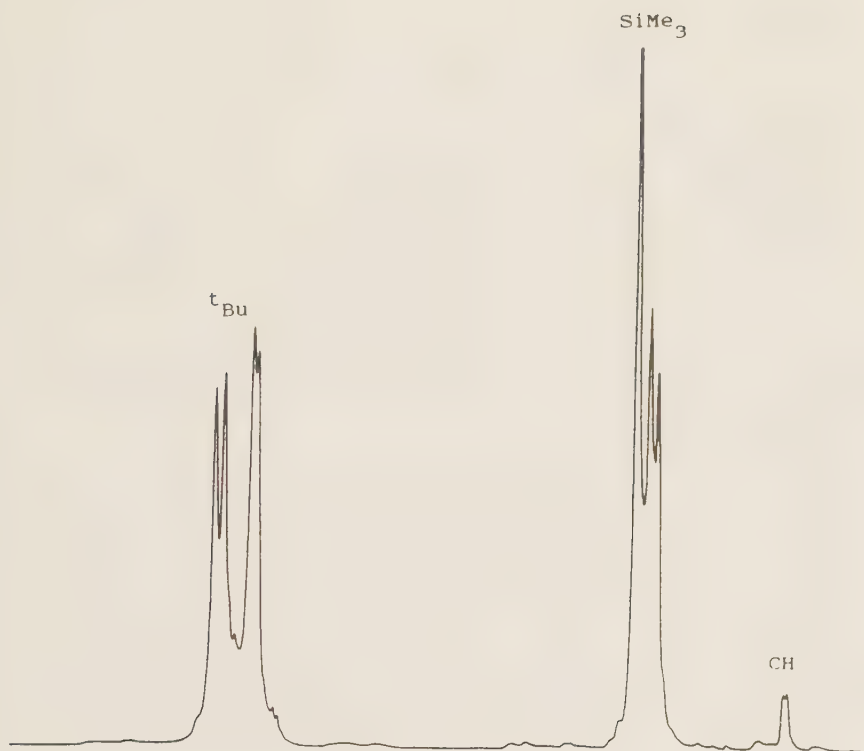
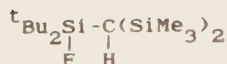


Abb. 17: ^1H -NMR v. $t\text{Bu}_2\text{SiF-CH(SiMe}_3)_2$ in CCl_4

Charakterisierung:



farblose, krist. Masse

Schmp.: 42-49°C

Analysen:	%C	%H
ber.:	56.17	11.63
gef.:	55.50	11.35

^1H -NMR (i-TMS):

Chem. Versch. (ppm):

<u>Zuordnung</u>	<u>CCl_4</u>	<u>THF</u>
tBu_2Si (18H)	1.091(d, $J_{\text{HF}}=2.2$ Hz) 1.010(s, breit)	1.116(d, $J_{\text{HF}}=1.8$ Hz) 1.036(d, $J_{\text{HF}}=0.72$ Hz)
Me_3SiC (18H)	0.193(s, breit) 0.157(d, $J_{\text{HF}}=1.7$ Hz)	0.226(s, breit) 0.184(d, $J_{\text{HF}}=1.7$ Hz)
CH (1H)	-0.138(s, breit)	-0.034(d, $J_{\text{HF}}=0.7$ Hz)

Massenspektrum (70 eV):

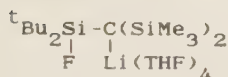
<u>m/z</u>	<u>rel. Intensität(%)</u>	<u>Ion</u>
320	0.0	M^+
305	16.4	$(\text{M-Methyl})^+$
263	100.0	$(\text{M-tButyl})^+$
221	77.6	$(\text{M-tButyl-Propen})^+$
207	20.9	$(\text{M-tButyl-Isobuten})^+$
191	40.3	$(\text{M-tButyl-Me}_2\text{SiCH}_2)^+$
149	73.9	$(\text{MeHFSi-CHSiMe}_3)^+$
129	44.8	$(\text{Me}_2\text{Si-CH=SiMe}_2)^+?$
99	70.9	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}_2)^+?$
73	80.2	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$
57	27.6	$(\text{tButyl})^+$

Versuch 17: Darstellung von $(\text{Li}(\text{THF})_4)^+[\text{tBu}_2\text{SiF-C}(\text{SiMe}_3)_2]^-$

Ein Gemisch aus 16 g (50 mmol) $\text{tBu}_2\text{SiF-CH}(\text{SiMe}_3)_2$, 100 mmol MeLi (Etherat) und 75 ml THF wird fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden bei 0°C 12.5 ml (100 mmol) Me_3SiCl hinzugefügt. Nach 0.5 h Rühren ohne Kühlbad wird alles Flüchtige bei

Raumtemperatur im HV abgezogen, der feste, farblose Rückstand mit Et₂O aufgenommen und das gebildete LiCl abfiltriert. Das gelbe Filtrat wird direkt weiterverwendet.

Charakterisierung:



¹H-NMR (Et₂O, i-TMS):

<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>
^t Bu ₂ Si (2×9H)	0.969 (d, J _{HF} =0.7 Hz)
Me ₃ SiC (2×9H)	-0.053 (d, J _{HF} =0.3 Hz)
THF (4×4H)	1.929 (m)
	3.772 (m)

Die Signalflächen der THF-Signale entsprechen 4 Äquivalenten pro Lithiumorganyl.

⁷Li-NMR (Et₂O-¹⁰D):

Externer Standard: LiCl in D₂O (s, Halbhöhenbreite=1 Hz)

<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>
<u>Li</u> ×4THF	0.233 (s, Halbhöhenbreite=1 Hz)

Eine ¹H-NMR-Probe, der wie oben dargestellten Lösung liefert auf Zusatz von H₂O in Umkehrung der Bildungsweise ^tBu₂SiF CH(SiMe₃)₂ (siehe Versuch 8), auf Zusatz von Br₂ entsteht entsprechend ^tBu₂SiF-CBr(SiMe₃)₂ (siehe Versuch 20).

Versuch 18: Darstellung von (Li(12-Krone-4))⁺(^tBu₂SiF·C(SiMe₃)₂)⁻

Fügt man zur Probe einer, wie oben dargestellten, Lösung von ^tBu₂SiF-CLi(SiMe₃)₂·4THF in Et₂O die äquimolare Menge von, zuvor über Molekularsieb getrocknetem, 12-Krone-4, so läßt sich das zuvor komplex an Lithium gebundene THF im HV abziehen. Es verbleibt das entsprechende mono-Kronenetherat.

THF

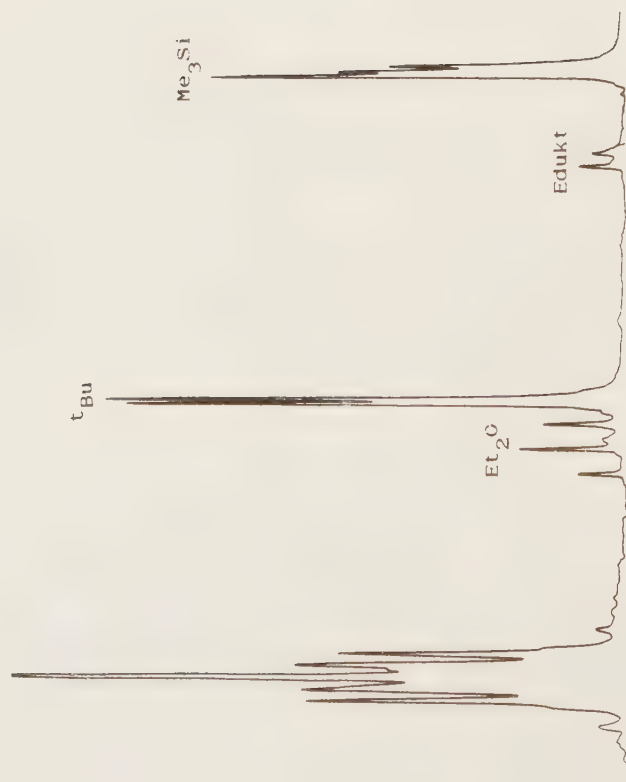


Abb. 18: ^1H -NMR v. $t\text{Bu}_2\text{SiF-Cl(SiMe}_3)_2$
in THF (Reaktionslösung)

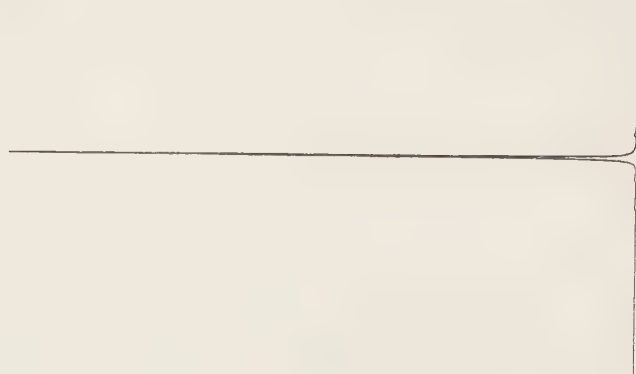
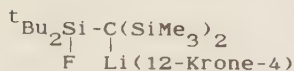


Abb. 19: ^7Li -Spektrum von $t\text{Bu}_2\text{SiF-Cl(SiMe}_3)_2$
in $\text{C}_4\text{D}_{10}\text{O}$

Charakterisierung:



$^1\text{H-NMR}$ (Et_2O , $i\text{-TMS}$):

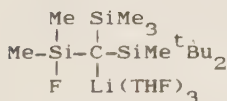
<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>
${}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (2×9H)	0.969 (d, $J_{\text{HF}}=0.7$ Hz)
Me_3SiC (2×9H)	-0.053 (d, $J_{\text{HF}}=0.3$ Hz)
12-Krone-4 (16H)	3.779 (s)

Versuch 19: Umlagerung von $(\text{Li}(\text{THF})_4)^+ [{}^t\text{Bu}_2\text{SiF-C}(\text{SiMe}_3)_2]^-$

a) Eine Lösung von $(\text{Li}(\text{THF})_4)^+ [{}^t\text{Bu}_2\text{SiF-C}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ (vgl. Versuch 17) in Et_2O wird 12 h bei 60°C im zugeschmolzenem Rohr getempert. Kristallisieren aus Et_2O /Pentan bei -30°C ergibt farblose Kristalle, die sich in Et_2O mit gelber Farbe lösen.

b) Eine Lösung von $(\text{Li}(\text{THF})_4)^+ [{}^t\text{Bu}_2\text{SiF-C}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ in Et_2O wird mit einer äquimolaren Menge an $\text{BF}_3\text{-Etherat}$ bei -78°C versetzt. Nach Auftauen bis auf Raumtemperatur wird die Lösung auf KF gegossen, von Ungelöstem filtriert, eingeeengt und alles Flüchtige im HV abgezogen. Der teigige Rückstand wird wieder mit Et_2O aufgenommen. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vgl. Versuch a).

Charakterisierung zu Versuch a):



$^1\text{H-NMR}$ (Et_2O , $i\text{-TMS}$):

<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>
$\text{Me}_3\text{Si}+{}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ (12H)	0.016 (s, verbreitet)
Me_2Si (2×3H)	0.236 (d, $J_{\text{HF}}=4.6$ Hz)
${}^t\text{Bu}_2\text{MeSi}$ (18H)	0.954 (s)
THF (3×4H)	1.814 (m)
(3×4H)	3.737 (m)

$^7\text{Li-NMR}$ (C_6D_6 , ext. Stand.: $\text{LiCl}(\text{D}_2\text{O})$):

-2.741 ppm (s, Halbhöhenbreite: 6.7 Hz), vgl. Lit. 12

Versuch 20: Darstellung von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$

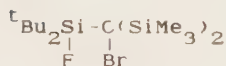
a) Zu einer Lösung frisch bereiteten ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \times 4\text{THF}$ in Et_2O (vgl. Versuch 18) wird bei -78°C Br_2 (1.1 Äquivalente) zuge-
tropft. Nach dem Auftauen wird alles Leichtflüchtige abgezogen.
Der mit Bromresten durchsetzte Rückstand (Br_3^- ?) wird mit Pentan
aufgenommen, abgefrittet, die bräunliche Lösung eingeeengt, der
annähernd feste Rückstand anschließend bei $65^\circ\text{C}/\text{HV}$ langsam in ein
luftgekühltes Rohr sublimiert (über Nacht). Ausbeute: 85-90% d.TH.

b) Die etwa 8-fache Menge (bzgl. eingesetztem ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \times 4\text{THF}$) an F_2CBr_2 wird von -78°C in eine N_2 -gekühlte Falle kondensi-
ert. Danach wird sie in einen auf -196°C gekühlten Kolben kondensi-
ert, welcher zuvor mit einer Ether-Lösung von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \times 4\text{THF}$ (vgl. Versuch 17) beschickt worden war. Nach Entfernen des
Kühlbades läßt man über Nacht rühren, wobei LiBr teilweise ausfällt.
Das ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt quant. Umsatz an. Aufarbeitung wie unter
a) beschrieben.

Anmerkung:

Das Ausgangsmaterial enthält wechselnde Mengen (je nach Charge)
an ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CH}(\text{SiMe}_3)_2$, die bei langsamer Sublimation vorneweg ge-
zogen werden.

Charakterisierung:



farblose Kristalle

Schmp.: $134-136^\circ\text{C}$

Analysen:	%C	%H
ber.:	45.08	9.08
gef.:	45.97	9.27

${}^1\text{H}$ -NMR (i-TMS):

Chem.Versch. (ppm)

Zuordnung

Me_3SiC ($2 \times 9\text{H}$)

${}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ ($2 \times 9\text{H}$)

CCl_4

0.339 (d, $J_{\text{HF}} = 0.99 \text{ Hz}$)

1.209 (d, $J_{\text{HF}} = 1.26 \text{ Hz}$)

Et_2O

0.368 (d, $J_{\text{HF}} = 0.97 \text{ Hz}$)

1.231 (d, $J_{\text{HF}} = 1.47 \text{ Hz}$)

Massenspektrum (70 eV, ^{79}Br):

<u>m/z</u>	<u>rel. Intensität(%)</u>	<u>Ion</u>
398	0.0	M^+
383	8.6	$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$
341	35.2	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+$
299	37.5	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_3\text{H}_6)^+$
285	10.2	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_8)^+$
205	76.6	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_8\text{Br})^+$
129	86.7	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{CHSiMe}_2)^+$
77	21.9	$(\text{Me}_2\text{SiF})^+$
73	100.0	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$
59	25.0	$(\text{Me}_2\text{SiH})^+$
57	39.8	$(\text{C}_4\text{H}_9)^+$

Metastabiles Ion:

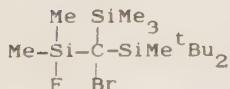
<u>m[*]ber.:</u>	<u>m[*]gef.:</u>	<u>mögl. Übergang</u>
262.2	262.3	341 $\longrightarrow$ 299

Versuch 21: Bromierung von $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{Cl}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot 3\text{THF}$

Versetzt man jeweils eine Probe, der wie unter 19a) und 19b) dargestellten Lösungen bei -78°C mit Br_2 , so erhält man in beiden Fällen, lt. ^1H -NMR-Spektrum, das gleiche Produkt.

Nach Abziehen des Lösungsmittels, Aufnehmen in Pentan, Abfritten, Einengen des Filtrats und langsamen Sublimieren bei $70^\circ\text{C}/\text{HV}$ erhält man die Substanz in Form von farblosen Kristallen.

Charakterisierung:



farblose Kristalle

Schmp.: $152.5-154.5^\circ\text{C}$

Analysen:	%C	%H
ber.:	45.08	9.08
gef.:	45.44	9.25

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , i-TMS):

<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>
$^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (18H)	1.144 (s, breit)
Me_3Si (9H)	0.367 (s, leicht verbreitert)
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (3H)	0.272 (s)
Me_2Si (4 $\times$ 1.5H)	0.531 (dd, J_{HF} = 8.10 Hz " $J_{\text{assym.}}$ " = 4.95 Hz)

Massenspektrum (70 eV, ^{79}Br)

<u>m/z</u>	<u>rel. Intensität (%)</u>	<u>Ion</u>
398	0.0	M^+
383	0.7	$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$
341	18.6	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+$
299	24.4	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_3\text{H}_6)^+$
285	9.9	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_8)^+$
205	44.2	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_9\text{Br})^+$
129	40.3	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{CHSiMe}_2)^+$
77	17.3	$(\text{Me}_2\text{SiF})^+$
73	100.0	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$
59	70.8	$(\text{Me}_2\text{SiH})^+$
57	84.4	$(\text{C}_4\text{H}_9)^+$

Versuch 22: Umsetzung von $(\text{Li}(\text{THF})_4)^+ [{}^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ mit $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

Zu 1.0 ml (0.8 molar) einer Lösung von $(\text{Li}(\text{THF})_4)^+ [{}^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2]^-$ in Ether in einem NMR-Rohr, werden bei -78°C 0.1 ml (0.8 mmol) $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ gegeben. Nach Anwärmen auf Raumtemperatur zeigt das sofort gemessene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung die quantitative Bildung von $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CLi}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot 3\text{THF}$ an.

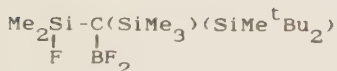
$^1\text{H-NMR}$ der Reaktionslösung (e-TMS, Et_2O):

<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (18H)	0.976
Me_3Si (9H)	0.029
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (3H)	0.029
Me_2Si (2 $\times$ 3H)	0.265 (d, J_{HF} = 4.5 Hz)

Bei Zusatz von Br_2 zu einer wie oben erhaltenen Lösung bildet sich $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CBr}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$; (Charakterisierung siehe Versuch 21)

Läßt man die erhaltene Reaktionslösung bei Raumtemperatur stehen, so bildet sich nach 24 h $\text{Me}_2\text{SiF-C}(\text{BF}_2)(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$, das aus dem Rückstand der im HV eingeeengten Reaktionslösung durch Sublimation bei 60-70°C/HV in ein luftgekühltes Rohr in Form von farblosen, feuchtigkeitsempfindlichen Kristallen erhalten wird.

Charakterisierung



farblose Kristalle

Schmp. 123-127°C

$^1\text{H-NMR}$ (i-TMS):

<u>Zuordnung</u>	<u>CCl_4</u>	<u>Et_2O</u>
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (18H)	1.092 (m)	1.126 (m)
Me_3Si (9H)	0.352 (m)	0.370 (m)
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (3H)	0.201 (m)	0.340 (m)
Me_2Si (2×3H)	0.472 (dm; $J_{\text{HF}}=7.6\text{Hz}$)	0.419 (dm; $J_{\text{HF}}=7.1\text{Hz}$)

$^{11}\text{B-NMR}$ ($\text{e-BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, Et_2O):

27.5 ppm (Halbhöhenbreite: 239 Hz)

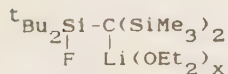
Massenspektrum (70 eV)

<u>m/z</u>	<u>rel. Intensität(%)</u>	<u>Ion</u>
367	0.0	M^+
310	20.0	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+$
177	36.5	$(\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{BF}_2)(\text{SiMe}_3))^+$
77	18.7	$(\text{Me}_2\text{SiF})^+$
73	100.0	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$
59	18.7	$(\text{Me}_2\text{SiH})^+$
57	26.1	$(\text{C}_4\text{H}_9)^+$

Versuch 22a: Darstellung von $\text{Me}_2\text{SiF-Cl}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot x\text{Et}_2\text{O}$

1.0 g (2.5 mmol) $\text{Me}_2\text{SiF-CBr}(\text{SiMe}_3)_2$ werden in 5.0 ml Et_2O mit 1.5 ml BuLi (1.65 molar in Hexan) bei -78°C versetzt und 0.5 h gerührt. Nach Anlegen von ziehendem HV wird das Kühlbad entfernt. Es verbleibt ein farbloser, teigiger Rückstand, der sich wieder völlig in Et_2O auflösen läßt.

Charakterisierung:



$^1\text{H-NMR}$ (Et_2O , $i\text{-TMS}$):

Zuordnung

Me_3Si (18H)

$^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (2×9H)

Chem. Versch. (ppm)

0.114 (s)

1.076 (d^* , $J_{\text{HF}} = 1.46 \text{ Hz}$)

*rechtes Signal fällt mit einem
 Et_2O -Signal zusammen.

Beim Versetzen mit H_2O bildet sich $^t\text{Bu}_2\text{SiF-CH}(\text{SiMe}_3)_2$, lt. Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit dem einer authentischen Probe.

Versuch 23: Thermolyse von $^t\text{Bu}_2\text{SiF-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ in Gegenwart von $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

0.16 g (0.5 mmol) $^t\text{Bu}_2\text{SiF-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ wurden in einem angesetzten NMR-Rohr in 0.5 ml reinem $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ aufgelöst. Ein sofort nach Abschmelzen des NMR-Rohres bzw. nach 15-stündigem Erwärmen auf 100°C gemessenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt unverändertes Ausgangsmaterial (Charakterisierung siehe Versuch 16).

Selbst unter drastischen Bedingungen findet also im Falle des $^t\text{Bu}_2\text{SiF-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ im Gegensatz zu $^t\text{Bu}_2\text{SiF-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ (s. Versuch 19) - keine BF_3 -katalysierte Me/F-Wanderung statt:



Versuch 24: Umsetzung von $^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ mit AlBr_3

300.0 mg AlBr_3 (1.1 mmol), gelöst in 2.0 ml Benzol, werden bei RT zu einer Lösung von 380.0 mg (1.0 mmol) $^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ in 2.0 ml Benzol gegeben, wobei sich unter Orangefärbung rasch eine schwerere flüssige Phase abscheidet. Die obere Schicht bleibt farblos.

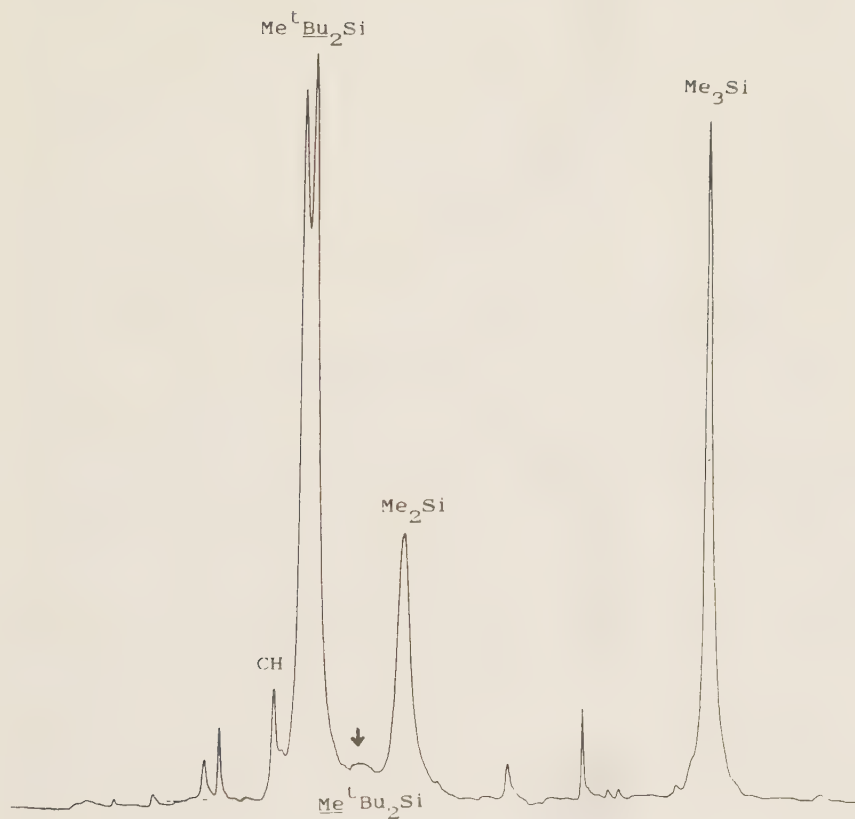


Abb. 20: ^1H NMR v. $^t\text{Bu}_2\text{SiBr} \cdot \text{CH}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{AlBr}_3$ in C_6H_6

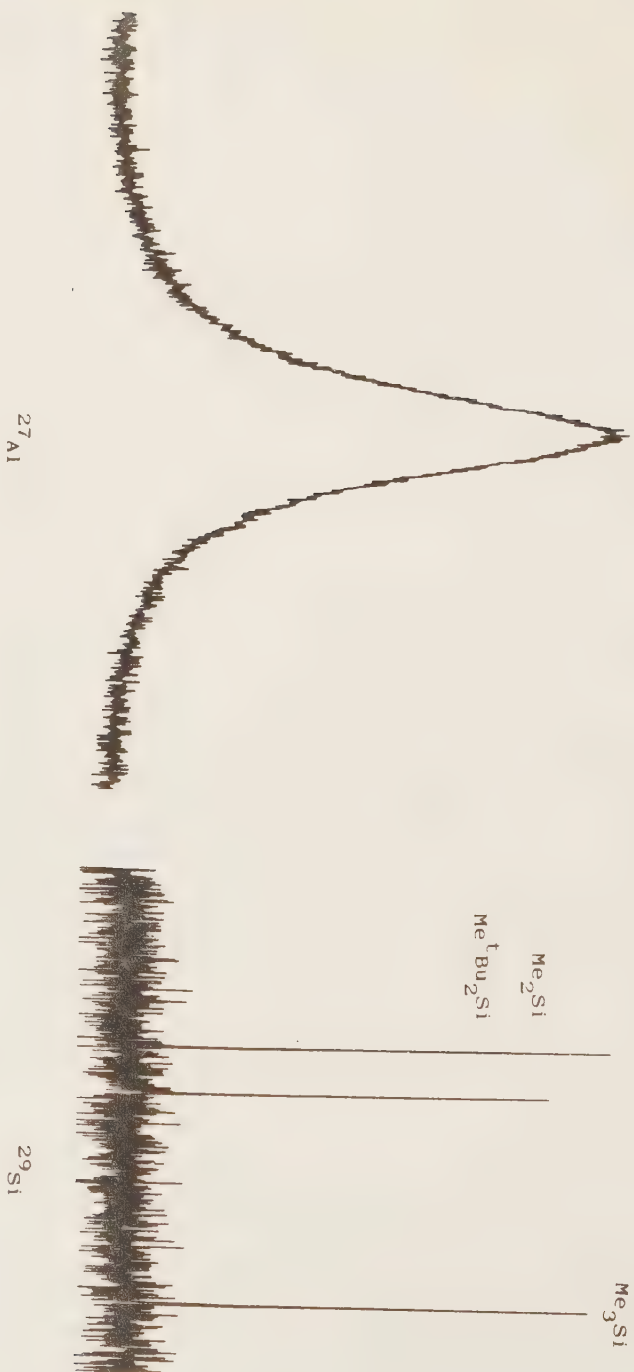


Abb. 21: ^{27}Al - bzw. ^{29}Si -NMR v. $(\text{tBu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2 + \text{AlBr}_3 \text{ in } \text{C}_6\text{H}_6$

^1H -NMR-Spektrum der gefärbten Phase:

<u>Chem. Versch. (ppm)</u>	<u>Zuordnung</u>
0.806	$^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (2·9H)
0.776	
-0.070 (verbreitet)	Me_3Si (9H)
0.593 (breit)	Me_2Si (6H)
0.858 (?)	CH (1H)
0.666	MeSi (3H)

^{29}Si -NMR-Spektrum:

<u>Chem. Versch. (ppm)</u>	<u>Zuordnung</u>
: = 0.0	SiMe_3 (1 Si)
80.9	SiMe_2 (Br v Me) (1 Si)
66.4	Si^tBu_2 (Br v Me) (1 Si)

^{27}Al -NMR-Spektrum:

Man findet ein Singulett (chem. Versch.: 11.8 ppm gegen ext. Al_2Br_6 in Benzol) mit einer Halbhöhenbreite von ca. 850 Hz, was für ein unsymmetrisch koordiniertes Al spricht.

^1H -NMR (i-TMS) der farblosen Phase (aus einem Ansatz mit 0.2 mmol AlBr_3 und 1.0 mmol $^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ nach zwei Tagen rühren):

<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>	<u>Verbindung</u>
$^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (18H)	1.133	$^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ Br H
Me_3Si (18H)	0.307	
-CH (1H)	-0.024	35%
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (2·9H)	1.019 u. 0.991	
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (3H)	0.283	$\text{Me}_2\text{Si}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ Br H
Me_2Si (6H)	0.716 (verbr.)	SiMe_3 SiMe^tBu_2
Me_3Si (9H)	0.294	65%
-CH (1H)	0.185	

Versuch 25: Umsetzung von $^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ mit AlBr_3 und NEt_3

Fügt man zur entsprechend Versuch 24 erhaltenen orangefarbenen Reaktionslösung 2.0 mmol NEt_3 , so entfärbt sie sich unter Erwärmen

und Abscheiden eines zahflüssigen Rückstandes ($\text{AlBr}_3 \cdot \text{NEt}_3$?). Die überstehende Lösung, die das überschüssige NEt_3 enthält, zeigt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Signale, die $\text{Me}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ zugeordnet werden können.

<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (2×9H)	1.108 u. 1.130
$\text{Me}_3\text{Si} \cdot \text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (12H)	0.416
Me_2Si (6H)	0.806
-CH (1H)	0.242

Versuch 26: Thermolyse von $(\text{Li}(\text{THF})_4)^+(\text{tBu}_2\text{SiF-C}(\text{SiMe}_3)_2)^-$ in Et_2O bei 100°C

Eine Lösung von $(\text{Li}(\text{THF})_4)^+(\text{tBu}_2\text{SiF-C}(\text{SiMe}_3)_2)^-$ in Et_2O (0.8 molar) wurde im abgeschmolzenem NMR-Rohr auf 100°C erhitzt. Nach 15 min. findet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale des Ausgangsstoff-Isomeren $\text{Me}_2\text{SiF-Cl}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ (Charakterisierung durch Reaktion mit Br_2 zu $\text{Me}_2\text{SiF-CBr}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ (Versuch 20)). Nach 1 h findet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch 55% des Isomeren. Nach 12 h zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ausschließlich Signale von Thermolyseprodukten. Dabei findet man im Me_3Si -Bereich folgende Signale annähernd gleicher Intensität, die keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden können (ppm): 0.306, 0.264, 0.235 und 0.191. Im tBuSi -Bereich sind die Signale durch Et_2O verdeckt, außer einem einzelmem Signal bei 0.960 ppm.

Versuch 27: Thermolyse von $(\text{Li}(\text{THF})_4)^+(\text{tBu}_2\text{SiF-C}(\text{SiMe}_3)_2)^-$ im Massenspektrometer

Eine kleine Menge $(\text{Li}(\text{THF})_4)^+(\text{tBu}_2\text{SiF-C}(\text{SiMe}_3)_2)^-$, dargestellt wie in Versuch 17 beschrieben, wurde in einem Quarzröhrchen in den Einlaß des Massenspektrometers bis kurz vor die Ionenquelle geschoben. Anschließend wurde sofort wieder evakuiert. Bei dieser Prozedur ist die Anwendung von Schutzgas nur eingeschränkt möglich, so daß der Zutritt kleiner Mengen Luft und damit das Auftreten von

Hydrolyseprodukten wie ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CH}(\text{SiMe}_3)_2$, unvermeidbar ist. Die folgende Tabelle gibt das von Hydrolyseprodukten bereinigte Massenspektrum von $\text{Me}_2\text{Si=C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ wieder (Signalintensitäten in Abhängigkeit von den Thermolysetemperaturen).

m/z	Ion	rel. Intensität(%) bei °C					
		25	37	40	55	60	25*
300	M^+	-	1.7	2.4	5.7	3.1	1.1
285	$(\text{M-CH}_3)^+$	-	0.8	2.8	5.1	3.8	1.8
243	$(\text{M-C}_4\text{H}_9)^+$	2.7	16.0	17.3	48.9	26.6	6.0
201	$(\text{M-C}_4\text{H}_9\text{-C}_3\text{H}_6)^+$	5.5	12.2	26.4	27.1	26.6	16.7

* Nach Abkühlen

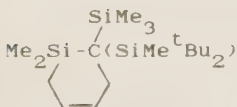
Im Gegensatz zum Massenspektroskopie-Experiment erhält man bei einem analog dazu in präparativer Form ausgeführten Versuch (Erhitzen von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-CLi}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$ in einer Sublimille) nicht $\text{Me}_2\text{Si=C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ sondern $\text{Me}_2\text{Si=C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ als Sublimat (${}^1\text{H-NMR}$ in Et_2O wie in Versuch 32 erhalten).

Versuch 28: Thermolyse von $({}^t\text{Bu}_2\text{SiF-C}(\text{SiMe}_3)_2)^-(\text{Li}(\text{THF})_4)^+$ in Gegenwart von Butadien

0.5 mmol $({}^t\text{Bu}_2\text{SiF-C}(\text{SiMe}_3)_2)^-(\text{Li}(\text{THF})_4)^+$ in 0.75 ml Ether werden nach Aufkondensieren von 25 ml Butadiengas im abgeschmolzenem NMR Rohr 1.5 h bei 100°C erhitzt.

Die Reaktionslösung wird nach Abfritten von farblosem LiF Niederschlag am HPLC-Gerät mittels einer C-8-Säule und Methanol als mobile Phase getrennt. Dabei kann eine saubere Fraktion (die, mit längster Retentionszeit), gewonnen werden, die das Addukt von Butadien an $\text{Me}_2\text{Si=C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ enthält.

Charakterisierung:



farblose Kristalle
Schmp.: 161-162°C

Analysen:	%C	%H
ber.:	64.32	11.93
gef.:	63.54	11.23

$^1\text{H-NMR}$ (i-TMS):

Chem. Versch. (ppm):

<u>Zuordnung</u>	<u>Et₂O</u>	<u>CCl₄</u>
$^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (9H)	1.124	1.108
(9H)	1.140	1.098
Me_2Si (6H)	0.361 (s, verbreitert)	0.326 (s, verbreitert)
Me_3Si (9H)	0.283 (s)	0.226 (s)
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (3H)	0.254 (s)	0.182 (s)
H-Vinyl (2H)	5.754 (m)	5.770 (m)
$=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ (2H)	2.633 (m)	2.597 (m)
$-\text{CH}_2-\text{Si}$ (2H)	verdeckt	1.267 (m)

Massenspektrum (70 eV):

<u>m/z</u>	<u>rel. Intensität (%)</u>	<u>Ion</u>
354	0.0	M^+
339	1.7	$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$
297	29.4	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+$
223	26.1	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{HSiMe}_3)^+$
209	30.1	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{SiMe}_4)^+$
183	12.0	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_3\text{H}_5-\text{SiMe}_3)^+$
182	34.1	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_3\text{H}_6-\text{SiMe}_3)^+$
181	27.4	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{HSiMe}_2^t\text{Bu})^+$
167	29.1	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_3\text{H}_6-\text{SiMe}_4)^+$
131	22.1	$(\text{Me}_2\text{SiH}-\text{CH}_2\text{SiMe}_2)^+?$
115	22.1	$(\text{Me}_3\text{SiCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3)^+$
73	100.0	$(\text{SiMe}_3)^+$
59	42.1	$(\text{Me}_2\text{SiH})^+$
57	35.1	$(\text{C}_4\text{H}_9)^+$

Metastabile Ionen:

<u>m[*]ber.:</u>	<u>m[*]gef.:</u>	<u>mögl. Übergang</u>
167.40	167.40	297 $\longrightarrow$ 223
147.07	147.05	297 $\longrightarrow$ 209

Versuch 29: Thermolyse von $(^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2)^-[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ in Gegenwart von Isobuten

0.5 mmol $(^t\text{Bu}_2\text{SiF}-\text{C}(\text{SiMe}_3)_2)^-[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ in 0.75 ml Et₂O werden

nach Aufkondensieren von 25 ml Isobutengas im abgeschmolzenem NMR-Rohr 1.5 h bei 100°C erhitzt.

Die Reaktionslösung zeigt folgendes

^1H -NMR-Spektrum (i TMS):

<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>
Me_3Si (18H)	0.258
$^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (18H)	1.051
(18H)	1.035
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (6H)	0.228
Me_2Si (6H)	0.340
(6H)	0.294
HC (2H)	-0.350
H-Vinyl (2H)	4.497
H-Allyl (4H)	1.743

Weitere Charakterisierung siehe Versuch 40

Versuch 30: Thermolyse von $^t\text{Bu}_2\text{SiF}\cdot\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2\cdot\text{OEt}_2$

Eine 0.8 molare Lösung von $^t\text{Bu}_2\text{SiF}\cdot\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2\cdot\text{OEt}_2$ in Ether (Darstellung s. Versuch 23) wurde im abgeschmolzenen NMR-Rohr auf 100°C erhitzt. Unterbricht man die Reaktion nach ca. 20 min., so findet man im ^1H -NMR-Spektrum das zum Ausgangsstoff isomere $\text{Me}_2\text{SiF}\cdot\text{CLi}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ (Identifizierung vgl. Versuch 21). Das nach 40 min. gemessene ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben einem Gemisch an unbekannten Thermolyse-Endprodukten nur noch etwa 30% $\text{Me}_2\text{SiF}\cdot\text{CLi}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$. Gegenüber $\text{Me}_2\text{SiF}\cdot\text{CLi}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot 3\text{THF}$ (s. Versuch 26) ist die Thermolysegeschwindigkeit von $\text{Me}_2\text{SiF}\cdot\text{CLi}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{OEt}_2$ also 2-3 mal größer.

Versuch 31: Thermolyse von $^t\text{Bu}_2\text{SiF}\cdot\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2\cdot 12\text{-Krone-4}$

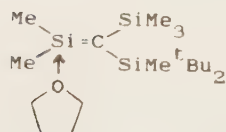
Fügt man zu einer Lösung von $^t\text{Bu}_2\text{SiF}\cdot\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2\cdot 4\text{THF}$ in Et_2O (Darstellung s. Versuch 17) 1.1 Äquivalente 12-Krone-4, und erhitzt anschließend auf 100°C, so zeigen die jeweils nach 20 min., 80 min. bzw. 7.5 h gemessenen ^1H -NMR-Spektren keine Umlagerungs bzw. Thermolyseprodukte von $^t\text{Bu}_2\text{SiF}\cdot\text{CLi}(\text{SiMe}_3)_2\cdot 12\text{-Krone-4}$.

Versuch 32: Thermolyse von $(\text{Li}(\text{THF})_4)^+ (\text{}^t\text{Bu}_2\text{SiF-C}(\text{SiMe}_3)_2)^-$ in Gegenwart von Me_3SiCl

Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \times \text{THF}$

Eine Lösung von 1.5 mmol $(\text{Li}(\text{THF})_4)^+ (\text{}^t\text{Bu}_2\text{SiF-C}(\text{SiMe}_3)_2)^-$ und 0.5 ml (4.0 mmol) Me_3SiCl in 2 ml Et_2O wird bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Danach wird alles Flüchtige im HV bei RT abgezogen. Der feste, gelbliche Rückstand wird wieder mit 2 ml Et_2O aufgenommen und das gebildete LiCl abfiltriert. Die gelbe Lösung liefert beim Abkühlen auf -30°C und langsamen Einengen (falls erforderlich) farblose Kristalle von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \times \text{THF}$. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Et_2O erhält man 0.25 g (0.67 mmol, 45% d.Th.).

Charakterisierung:



farblose Kristalle

Schmp. $87-91^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, i-TMS)

Chem. Versch. (ppm)

<u>Zuordnung</u>	<u>Et_2O (30°C)</u>	<u>Et_2O (-40°C)</u>
Me_2Si (6H)	0.483 (s)	0.469 (s)
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (3H)	0.065	0.103 (s)
Me_3Si (9H)	0.065	0.092 u. 0.033 (2s, 3H+6H)
$^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (18H)	0.978 (s)	0.954 u. 0.981 (2s, 12H+6H)
THF (4H)	2.084 (m)	2.119 (m)
(4H)	4.204 (m)	4.009 (m)

<u>Zuordnung</u>	<u>THF (30°C)</u>	<u>C_6D_6 (30°C)</u>
Me_2Si (6H)	0.446 (s)	
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (3H)	0.082 (s)	0.405 (s, breit)
Me_3Si (9H)	0.049 (s)	
$^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (18H)	0.969 (s)	1.290 (s)
THF (4H)	-	3.556 (m)
(4H)	-	1.130 (m)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $i\text{-TMS}$, C_6D_6 , 30°C):

<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>
$^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (18H)	1.290
MeSi (3H)	0.490
Me_3Si^+ (15H)	0.390
Me_2Si	

Das 200 MHz-Spektrum in $\text{C}_4\text{D}_{10}\text{O}$ ist unverändert gegenüber dem 90 MHz-Spektrum in Et_2O .

$^{29}\text{Si-NMR}$ (Et_2O , 30°C , ext. Stand.: TMS)

<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>
$^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (18H)	-7.503 (s)
Me_3Si (9H)	7.579 (s)
Me_2Si (6H)	52.390 (s, breit)

Massenspektrum (70 eV):

<u>m/z</u>	<u>rel. Intensität (%)</u>	<u>Ion</u>
300	1.9	M^+
285	1.3	$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$
243	21.8	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+$
201	2.3	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_3\text{H}_6)^+$
187	6.6	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_8)^+$
171	10.5	?
157	19.8	$(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)^+$
131	71.6	$(\text{Me}_3\text{Si}-\text{SiMe}_2)^+$
73	100.0	$(\text{SiMe}_3)^+$
72*	16.7	$(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})^+$
71*	16.3	$(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})^+$
59	16.5	$(\text{HSiMe}_2)^+$
57	20.6	$(\text{C}_4\text{H}_9)^+$
42*	73.9	$(\text{C}_3\text{H}_6)^+$
41*	52.1	$(\text{C}_3\text{H}_5)^+$
29*	17.1	$(\text{HCO})^+$

* THF-Signale vgl. Lit. 15.

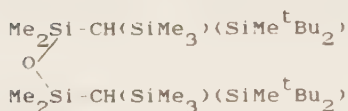
Kristallstrukturanalyse: vgl. Lit. ²⁹⁾ S. 388f.

Versuch 33: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit H_2O

a) Umsetzung mit H_2O im Unterschub

Fügt man zu ethergelostem $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ entgastes destilliertes Wasser, so bildet sich lt. ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung quantitativ das Disiloxan $((\text{Me}_3\text{Si})(\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si})\text{CH}-\text{SiMe}_2)_2\text{O}$. Zur Reinigung wird der nach Einengen der Reaktionslösung im HV verbleibende farblose Rückstand im Vakuum bei 70-80°C in ein luftgeköhltes Rohr sublimiert.

Charakterisierung:



farblose Kristalle
Schmp.: 95-97°C

Analysen:	%C	%H
ber.:	56.71	12.05
gef.:	56.76	11.90

^1H -NMR (i-TMS):

Chem. Verschiebung (ppm):

Zuordnung	CCl_4	Et_2O
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (18H)	1.013 (verbr.) [*]	verd.
Me_2Si (2·3H)	0.335 u. 0.384	0.438 u. 0.381
Me_3Si (9H)	0.213 (d) [*]	0.267
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (3H)	0.163 (d) [*]	0.267
CH (1H)	-0.299 (d) [*]	-0.204 (d) [*]

^{*}) Das vorliegende Siloxan ist möglicherweise um die Si-O-Bindung rotationsbehindert.

Massenspektrum (70 eV)

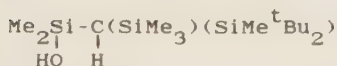
m/z	rel. Intensität(%)	Ion
618	0.0	M^+
561	33.1	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+$
301	97.5	$(\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2))^+$
259	87.6	$(301-\text{C}_3\text{H}_6)^+$
73	100.0	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$
59	6.6	$(\text{MeSi}=\text{O})^+$
57	11.6	$(\text{C}_4\text{H}_9)^+$

b) Umsetzung mit H₂O im Überschuß

Eine Lösung von 41 mg (0.11 mmol) Me₂Si=C(SiMe₃)(SiMe^tBu₂)·THF in 2 ml THF wird unter Eiskühlung zu einem Gemisch aus 0.3 ml (16 mmol) dest. Wasser in 7 ml THF langsam zugetropft. Lt. ¹H-NMR-Spektrum haben sich ca. 70% des Silanols Me₂Si(OH)-CH(SiMe₃)(SiMe^tBu₂) neben 30% Disiloxan (vgl. a) gebildet.

Durch Kristallisation des Reaktionsrückstandes aus Aceton/H₂O läßt sich der Siloxangehalt auf 15% reduzieren. Nach Einengen der Mutterlauge im HV erhält man einen farblosen, zähflüssigen Rückstand.

Charakterisierung:



farblos, kristallin (?)

Analysen:

	%C	%H
ber.:	56.53	12.02
gef.:	54.71	11.09

¹H-NMR (i-TMS, CCl₄)

<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>
Me ^t Bu ₂ Si (2×9H)	1.051 u. 0.983
Me ₂ Si (2×3H)	0.319 u. 0.220
Me ₃ Si (9H)	0.155
Me ^t Bu ₂ Si (3H)	0.133
CH (1H)	-0.313
OH (1H)	1.449

IR-Spektrum: $\tilde{\nu}$ = 3690 cm⁻¹ (O-H, m, s)

Massenspektrum (70 eV)

<u>m/z</u>	<u>rel. Intensität (%)</u>	<u>Ion</u>
318	0.0	M ⁺
303	14.1	(M-CH ₃) ⁺
261	100.0	(M-C ₄ H ₉) ⁺
243	4.7	(M-C ₄ H ₉ -H ₂ O) ⁺
219	20.9	(M-C ₄ H ₉ -C ₃ H ₆) ⁺
203	27.4	(M-C ₄ H ₉ -C ₄ H ₁₀) ⁺
189	19.3	(M-C ₄ H ₉ -C ₄ H ₈ O) ⁺

187	16.2	$(M-C_4H_9-C_4H_9OH)^+$
75	32.3	$(Me_2Si=OH)^+$
73	87.5	$(Me_3Si)^+$
59	43.1	$(MeSi=O)^+$
57	48.0	$(C_4H_9)^+$

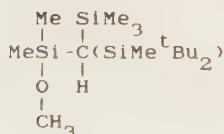
Metastabile Ionen:

<u>m⁺ber.:</u>	<u>m⁺gef.:</u>	<u>mögl. Übergang</u>
214.2	214.0	318 → 261
226.2	226.0	261 → 243

Versuch 34 : Umsetzung von $Me_2Si=C(SiMe_3)(SiMe^tBu_2) \cdot THF$ mit MeOH

241.6 mg (0.65 mmol) Silaethen $\cdot$ THF in 2 ml Et_2O werden bei $-78^\circ C$ mit 0.2 ml MeOH versetzt. Nach dem Auftauen auf Raumtemperatur wird alles Flüchtige im HV abgezogen. Es verbleibt ein farbloser fester Rückstand, der bei $80^\circ C/HV$ in ein luftgekühltes Rohr sublimiert wird. Ausbeute: 172 mg (80% d.Th.).

Charakterisierung:



farblose Kristalle

Schmp.: $112-113^\circ C$

Analysen	%C	%H
ber.:	57.75	12.12
gef.:	58.36	12.35

1H -NMR (i-TMS):

Chem. Versch. (ppm):

<u>Zuordnung</u>	<u>CCl_4</u>	<u>C_6H_6</u>
<u>Me_2Si</u> (3H)	0.177 (s)	0.168 (s)
(3H)	0.256 (s)	0.219 (s)
<u>Me_3Si</u> (9H)	0.144 (s)	0.190 (s)
<u>Me^tBu_2Si</u> (3H)	0.111 (s)	0.190 (s)

Me ^t Bu ₂ Si (9H)	0.953 (s)	1.059 (s)
(9H)	1.021 (s)	1.141 (s)
CH (1H)	-0.321 (s)	-0.256 (s)
O-CH ₃ (3H)	3.326 (s)	3.250 (s)

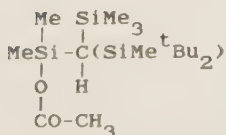
Massenspektrum (70 eV):

<u>m/z</u>	<u>rel. Intensität(%)</u>	<u>Ion</u>
332	0.0	M ⁺
317	32.8	(M-CH ₃) ⁺
275	100.0	(M-C ₄ H ₉) ⁺
259	3.3	(M-C ₃ H ₆ -OCH ₃) ⁺
233	28.7	(M-C ₄ H ₉ -C ₃ H ₆) ⁺
203	12.6	(M-C ₄ H ₉ -C ₃ H ₅ OCH ₃) ⁺
187	6.4	(M-C ₄ H ₉ -C ₄ H ₉ OCH ₃) ⁺
157	2.6	(SiMe ^t Bu ₂) ⁺
129	26.4	(Me ₂ Si=CHSiMe ₂) ⁺
89	8.2	(Me ₂ Si=OCH ₃) ⁺
73	46.2	(SiMe ₃) ⁺
59	17.2	(HSiMe ₂) ⁺
57	4.9	(C ₄ H ₉) ⁺

Versuch 35: Umsetzung von Me₂Si=C(SiMe₃)(SiMe^tBu₂)·THF mit CH₃COOH

180 mg (3 mmol) Essigsäure werden in 2 ml Et₂O bei -78°C vorgelegt. Nach Zufügen von 225 mg (0.6 mmol) Silaethen·THF in 1 ml Et₂O wird nach Auftauen auf Raumtemperatur alles Flüchtige im HV abgezogen. Der zähflüssige, schwach gelb gefärbte Rückstand wird bei 100°C/HV destilliert, wobei 198 mg (91% d.Th.) farbloses, zähes Öl erhalten werden, das beim Aufbewahren bei Raumtemperatur bald kristallin erstarrt.

Charakterisierung



farblose Kristalle
Schmp.: 40-42°C

Analysen	%C	%H
ber.:	56.60	11.18
gef.:	57.05	11.56

$^1\text{H-NMR}$ (i-TMS):

Chem. Versch. (ppm):

<u>Zuordnung</u>	<u>CCl_4</u>	<u>Et_2O</u>
Me_2Si (3H)	0.408 (s)	0.430 (s)
(3H)	0.499 (s)	0.520 (s)
Me_3Si (9H)	0.195 (s)	0.223 (s)
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (3H)	0.168 (s)	0.223 (s)
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (9H)	1.016 (s)	1.054 (s)
(9H)	1.035 (s)	1.073 (s)
CH (1H)	-0.063 (s)	0.013 (s)
$\text{H}_3\text{C-C-}$ (3H)	1.968 (s)	1.945 (s)
O		

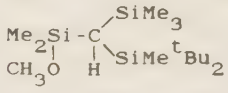
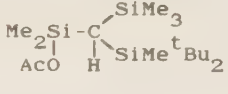
Massenspektrum (70 eV):

<u>m/z</u>	<u>rel. Intensität(%)</u>	<u>Ion</u>
360	0.0	M^+
345	11.1	$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$
317	15.8	$(\text{M}-\text{CH}_3\text{CO})^+$
303	100.0	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+$
275	87.3	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{CO})^+$
261	78.1	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_3\text{H}_6)^+$
259	77.0	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{CO}_2)^+$
203	66.5	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_8-\text{CO}_2)^+$
157	33.5	$(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)^+$
129	50.8	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{CHSiMe}_2)^+$
73	41.5	$(\text{SiMe}_3)^+$
59	36.3	$(\text{HSiMe}_2)^+$
57	8.6	$(\text{C}_4\text{H}_9)^+$

Versuch 36: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ + THF mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{COOH}$

Zu einem Gemisch aus 0.13 ml (2.2 mmol) CH_3COOH und 0.9 ml (2.2 mmol) CH_3OH sowie 2.0 ml Et_2O wird bei Raumtemperatur eine Lösung von

0.15 g (0.4 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ in 1.0 ml Et_2O getropft
 Nach Abziehen alles Leichtflüchtigen im HV wird der farblose
 Rückstand mit CCl_4 aufgenommen und ein ^1H -NMR-Spektrum angefertigt:

Chem. Versch. (ppm)	Verbindung	Ausbeute (%)
3.320(3H); 1.020 u. 0.950(2×9H) 0.256 u. 0.177(2×3H); 0.141(9H) 0.108(3H); -1.005(1H)		60
1.969(3H); 1.035 u. 1.016(2×9H) 0.498 u. 0.408(2×3H); 0.195(9H) 0.168(3H); -0.063(1H)		40

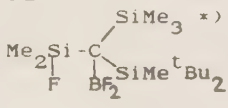
Charakterisierungen vgl. Versuche 34 bzw. 35

Ac = $\text{CH}_3\text{CO}-$

Versuch 37: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ mit $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$

Zu 0.15 g (0.4 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ in 1.0 ml Et_2O werden bei -78°C 0.055 ml (0.44 mmol) $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ gegeben. Nach Auftauen auf Raumtemperatur, Abziehen aller flüchtigen Bestandteile und Aufnehmen des Rückstandes in Et_2O zeigt das ^1H -NMR-Spektrum die Signale des BF_3 -Adduktes $\text{Me}_2\text{SiF}-\text{CBF}_2(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ (ca. 70% d.Th.).

Die weiteren, unbekannten Produktsignale weisen möglicherweise auf Hydrolyseprodukte des BF_3 -Adduktes hin:

Chem. Versch. (ppm)	Verbindung	Ausbeute (%)
0.440 (d, m 2×3H) 0.373(m 9H); 0.343(m 3H)		70
0.184 (9H ?)	?	16
0.228 (9H ?)	?	14

*) Charakterisierung vgl. Versuch 22

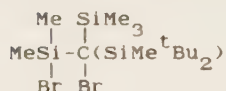
Versuch 38: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit Br_2

0.2 g (0.53 mmol) Silaethen $\cdot$ THF und 2 ml Et_2O werden bei -78°C vorgelegt und mit 0.1 ml Br_2 versetzt. Danach wird unter Erwärmen auf Raumtemperatur alles Flüchtige im HV abgezogen. Es verbleibt ein gelblicher, teigiger Rückstand. Das ^1H -NMR-Spektrum einer CCl_4 -Lösung des Rückstandes weist auf das Vorhandensein zweier Produkte im Verhältnis 55:45 (A:B) hin.

Das Dibromid A läßt sich im HV bei $60\text{--}70^\circ\text{C}$ langsam sublimieren.

Das als Bromosiloxan vermutete Produkt B zersetzt sich beim Versuch, es bei höherer Temperatur als zweite Fraktion zu sublimieren.

Charakterisierung von A



farblose Kristalle

Schmp.: $160\text{--}164^\circ\text{C}$

Analysen:

	%C	%H
ber.:	39.12	7.87
gef.:	40.74	8.22

^1H -NMR (CCl_4 , i-TMS):

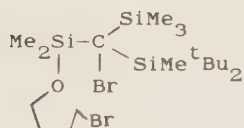
<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>
Me_2Si (3H)	0.929 (s)
(3H)	0.901 (s)
Me_3Si (9H)	0.449 (s)
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (3H)	0.359 (s)
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (9H)	1.204 (s)
(9H)	1.196 (s)

Massenspektrum (70 eV):

<u>m/z</u>	<u>rel. Intensität (%)</u>	<u>Ion</u>
460	0.0	M^+
445	2.6	$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$
403	35.2	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+$
361	23.6	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_3\text{H}_6)^+$
347	16.9	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_4\text{H}_8)^+$
323	38.7	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9\text{Br})^+$
281	13.9	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_3\text{H}_5\text{Br})^+$

265	23.5	$(M-C_4H_9-C_4H_9Br)^+$
157	12.5	$(SiMe^tBu_2)^+$
129	44.7	$(Me_2Si=CHSiMe_2)^+$
73	100.0	$(SiMe_3)^+$
59	39.5	$(HSiMe_2)^+$
57	68.0	$(C_4H_9)^+$

Charakterisierung von B



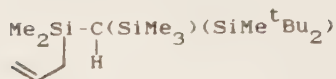
1H -NMR des Rohproduktes (CCl_4 , i-TMS):

<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>
Me^tBu_2Si (9H)	1.196 (s)
(9H)	1.149 (s)
Me^tBu_2Si (3H)	0.305 (s)
Me_3Si (9H)	0.343 (s)
Me_2Si (3H)	0.411 (s)
(3H)	0.449 (s)
CH_2-Br (2H)	3.659 (t)
CH_2-O (2H)	3.351 (t)
CH_2-CH_2-C (4H)	1.764 (m)

Versuch 39: Umsetzung von $Me_2Si=C(SiMe_3)(SiMe^tBu_2) \cdot THF$ mit Propen

Auf eine Lösung von 75 mg (0.2 mmol) $Me_2Si=C(SiMe_3)(SiMe^tBu_2) \cdot THF$ in 0.5 ml Et_2O in einem angesetzten NMR-Rohr, werden 25 ml Propen gasförmig bei $-196^\circ C$ aufkondensiert. Nach Abschmelzen des NMR-Rohres und Anwärmen auf Raumtemperatur zeigt das 1H -NMR-Spektrum die quantitative Bildung von $Me_2Si(C_3H_5)-CH(SiMe_3)(SiMe^tBu_2)$ an. Der Reaktionsrückstand wurde aufgrund der NMR-spektroskopischen Reinheit nicht weiter gereinigt.

Charakterisierung:



farblos, zähflüssig

Analysen:

	%C	%H
ber.:	63.07	12.35
gef.:	62.42	12.23

$^1\text{H-NMR}$ (i-TMS, CCl_4):

<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (2·9H)	1.019 u. 0.997
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (3H)	0.188
Me_3Si (9H)	0.215
Me_2Si (2·3H)	0.228 u. 0.204
CH (1H)	-0.441
$\text{C}=\text{CH}_2$ (2·1H)	4.875(d,m) u. 5.033(d,m)
$\text{C}=\text{CH}-$ (1H)	5.670(m)
$\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$ (2·1H)	1.596 u. 1.669

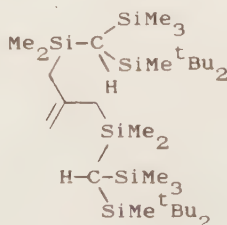
Versuch 40: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit Isobuten

Auf 225 mg (0.61 mmol) Silaethen·THF werden in einem angesetzten NMR-Rohr ca. 25 ml Isobutengas aufkondensiert. Nach Abschmelzen des NMR-Rohres und Auftauen auf Raumtemperatur zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die quantitative Bildung eines Produktes an, das ohne weitere Reinigung zur Charakterisierung geeignet ist.

Charakterisierung:

farblose Kristalle

Schmp.: 40-45°C



$^1\text{H-NMR}$ (i-TMS):

Chem. Versch. (ppm):

<u>Zuordnung</u>	<u>Et_2O</u>	<u>C_6H_6</u>
Me_3Si (18H)	0.258 (s)	0.311 (s)

$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (18H)	1.051 (s)	1.068 (s)
(18H)	1.035 (s)	
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (6H)	0.228 (s)	0.277 (s)
Me_2Si (6H)	0.340 (s)	0.405 (s)
(6H)	0.294 (s)	0.462 (s)
CH	-0.350 (s)	-0.287 (s)
H-Vinyl (2H)	4.497 (s)	4.660 (s)
H-Allyl (2H)	1.743 (s)	1.887 (s)
(2H)	1.717 (s)	1.854 (s)

Analysen:	%C	%H
ber.:	62.11	12.26
gef.:	62.29	12.34

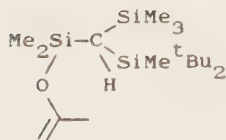
Massenspektrum (15 eV):

<u>m/z</u>	<u>rel. Intensität(%)</u>	<u>Ion</u>
656	0.3	M^+
599	2.7	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+$
557	4.4	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_3\text{H}_6)^+$
301	100.0	$(\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2))^+$
259	6.8	$(301-\text{C}_3\text{H}_6)^+$
217	3.7	$(259-\text{C}_3\text{H}_6)^+$
203	1.6	$(301-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_3\text{H}_5)^+$
129	6.1	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{CHSiMe}_2)^+$
73	51.9	$(\text{SiMe}_3)^+$
57	49.2	$(\text{C}_4\text{H}_9)^+$

Versuch 41: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ mit Aceton

0.2 ml Aceton in 1 ml Et_2O werden bei -78°C mit einer Lösung von 0.4 g (1.08 mmol) Silaethen-THF in 2 ml Et_2O versetzt. Nach dem Auftauen wird im HV alles Flüchtige abgezogen. Es verbleibt ein gelblicher, flüssiger Rückstand. Die Fraktionierung liefert nach wenig Vorlauf bei $60^\circ\text{C}/\text{HV}$, bei $100-120^\circ\text{C}$ 328.6 mg (85% d.Th.) der nachstehenden Verbindung als farbloses, zähflüssiges Öl.

Charakterisierung:



farblos, flüssig

Sdp.: 80°C/HV

Analysen:

	%C	%H
ber.:	60.41	11.57
gef.:	60.48	10.91

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , i-TMS):

<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>
Me_2Si (3H)	0.400 (s)
(3H)	0.302 (s)
Me_3Si (9H)	0.185 (s)
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (3H)	0.158 (s)
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (9H)	1.047 (s)
(9H)	0.997 (s)
CH (1H)	-0.248 (s)
$=\text{CH}_2$ (1H)	4.017 (m)
(1H)	3.967 (s)
$-\text{CH}_3$ (3H)	1.738 (d, $J_{\text{HH}}=0.5 \text{ Hz}$)

Massenspektrum (70 eV):

<u>m/z</u>	<u>rel. Intensität (%)</u>	<u>Ion</u>
358	0.0	M^+
343	12.4	$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$
301	88.9	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+$
261	100.0	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_3\text{H}_4)^+$
259	5.5	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_3\text{H}_6)^+$
243	7.9	$(\text{CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2))^+$
157	6.3	$(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)^+$
129	18.2	$(\text{Me}_2\text{Si}=\text{CHSiMe}_2)^+$
73	51.9	$(\text{SiMe}_3)^+$
59	11.9	$(\text{HSiMe}_2)^+$
57	3.9	$(\text{C}_4\text{H}_9)^+$

Metastabiles Ion

<u>m*ber.:</u>	<u>m*gef.:</u>	<u>mögl. Übergang</u>
226.3	226.3	$301 \longrightarrow 261$

Versuch 42: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ mit 1,3-Butadien

210 mg (0.56 mmol) Silaethen $\cdot\text{THF}$, gelöst in 0.8 ml Et_2O , werden in ein angesetztes NMR-Rohr gefüllt. Nach Aufkondensieren von 25 ml gasförmigem Butadien bei -196°C wird das NMR-Rohr abgeschmolzen. Das ^1H -NMR-Spektrum (30°C) stimmt mit demjenigen einer authentischen Probe des Butadien 2+4-Adduktes (siehe Versuch 28) überein.

Versuch 43: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ mit Me_3SiN_3

0.372 g (1.0 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ in 10 ml Et_2O werden bei -78°C mit 1.0 ml (ca. 8.0 mmol) Me_3SiN_3 versetzt. Nach Abziehen alles Leichtflüchtigen im HV und Aufnehmen des Rückstandes mit Benzol zeigt das ^1H -NMR-Spektrum (i-TMS) folgende Signale:

Chem.Versch. (ppm)	Verbindung	Ausbeute (%)
0.945(18H); 0.447(6H) 0.000(3H); 0.348(9H)	$ \begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{Me} \quad \text{SiMe}^t\text{Bu}_2 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{N}-\text{Si}-\text{C} \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{Me} \quad \text{N}_2 \end{array} $	63
1.070(18H); 0.117(9H) -0.110(3H)	$ \begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \quad \text{SiMe}^t\text{Bu}_2 \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \parallel \\ \quad \quad \quad \text{N}_2 \end{array} $	12
1.032(18H); 0.299(6H) 0.268(18H); 0.235(3H)	$ \begin{array}{c} \text{SiMe}^t\text{Bu}_2 \\ \\ \text{Me}_2\text{Si}-\text{C}-\text{SiMe}_3 \\ \quad \\ \text{N}_3 \quad \text{SiMe}_3 \end{array} $	25

Versuch 44: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ mit $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$

0.3 g (0.8 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ in 2.0 ml Et_2O werden bei -78°C mit 0.375 g (2.6 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{N}_3)_2$ versetzt. Nach

dem Auftauen auf Raumtemperatur zeigt das ^1H -NMR-Spektrum (i-TMS) der Reaktionslösung folgende Signale:

Chem. Versch. (ppm)	Verbindung	Ausbeute (% d.Th.)
1.098 (18H); 0.196 (9H) 0.013 (3H)	$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{Si} \\ \diagdown \\ \text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}-\text{C}=\text{N}_2 \quad * \end{array}$	100
0.395 (4H); 0.215 (4H)	$\begin{array}{c} \text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2\text{N}_3 \\ \\ \text{N}_3\text{Me}_2\text{Si}-\text{N}-\text{SiMe}_2 \quad ? \end{array}$	82
0.465 (6H)	$\text{N}(\text{SiMe}_2\text{N}_3)_3^{**} \quad ?$	18

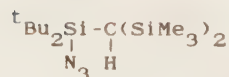
*) Charakterisierung vgl. Versuch 47

**) Produkt der Einschleibsreaktion von $(\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{SiMe}_2\text{N}_3)$ in $\text{N}_3\text{Me}_2\text{Si}-\text{N}_3$.

Versuch 45: Darstellung von $^t\text{Bu}_2\text{SiN}_3-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$

1.0 g $^t\text{Bu}_2\text{SiBr}-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ (2.62 mmol) in 6.0 ml Benzol wird auf 0.5 g NaN_3 (7.7 mmol), welches zuvor einige Zeit im ziehenden HV getrocknet worden war, gegossen. Nach Zufügen von 50.0 mg (ca. 0.2 mmol) 12-Krone-6 wird 14 Tage bei RT gerührt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die quantitative Bildung einer neuen Verbindung an. Nach Abziehen von Benzol, Aufnehmen in Pentan und Abfritten wird das klare, farblose Filtrat eingeeengt und der feste, leicht gelbliche Rückstand bei 60-70°C/HV sublimiert. Man erhält farblose Kristalle in annähernd quant. Ausbeute.

Charakterisierung:



farblose Kristalle

Schmp.: 135-137°C

Analysen:

	%C	%H	%N
ber.:	52.41	10.85	12.22
gef.:	52.09	10.99	12.15

$^1\text{H-NMR}$ (i-TMS):

Chem. Versch. (ppm):

Zuordnung	Et_2O	C_6H_6
Me_3SiC (18H)	0.238	0.217 (breit)
$^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (18H)	1.155	1.059 (breit)
CH (1H)	-0.280	-0.359

Massenspektrum (15 eV):

m/z	rel. Intensität(%)	Ion
343	0.8	M^+
328	12.5	$(\text{M}-\text{CH}_3)^+$
301	17.1	$(\text{M}-\text{N}_3)^+$
300	9.1	$(\text{M}-\text{HN}_3)^+$
286	45.6	$(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+$
258	31.7	$(\text{M}-\text{N}_2-\text{C}_4\text{H}_9)^+$
216	91.2	$(\text{M}-\text{N}_2-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_3\text{H}_6)^+$
203	100.0	$(\text{M}-\text{N}_3-\text{C}_4\text{H}_9-\text{C}_3\text{H}_5)^+$
170	37.1	$(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{Si}_3\text{N})^+$
146	22.7	?
73	16.5	$(\text{Me}_3\text{Si})^+$
57	2.4	$(\text{C}_4\text{H}_9)^+$

Versuch 46: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ mit $^t\text{Bu}_2\text{SiN}_3-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$

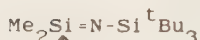
0.13 g (0.35 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ in 0.5 ml Et_2O wurden zu einer Lösung von 0.257 g (0.75 mmol) $^t\text{Bu}_2\text{SiN}_3-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ in 0.3 ml Et_2O gegeben und anschließend in ein NMR-Rohr gefüllt. Das sofort gemessene $^1\text{H-NMR}$ Spektrum zeigt die Ausgangskomponenten in unveränderter Form. Das nach zwei Tagen gemessene Spektrum zeigt, daß $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ fast vollständig zu Thermolyseprodukten zersetzt ist. Das eingesetzte $^t\text{Bu}_2\text{SiN}_3-\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2$ liegt in unveränderter Menge vor.

Versuch 47: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ mit $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$

Darstellung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \cdot \text{THF}$

0.921 g (2.48 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$, gelöst in 10 ml Et_2O werden bei -60°C mit 0.610 g (2.53 mmol) $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3^{14)}$, gelöst in 2.0 ml Et_2O , versetzt. Anschließend rührt man 12-14 h, bei gleichzeitigem Steigern der Badtemperatur auf $+10^\circ\text{C}$. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man danach noch eine Stunde bei Raumtemperatur. Nach Abziehen alles Leichtflüchtigen im HV wird der teigige, gelbliche Rückstand mit 5.0 ml Pentan aufgenommen. Die erhaltene Lösung liefert beim schrittweisen Abkühlen auf -78°C 0.686 g (80% d.Th.) farblose Nadeln von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \cdot \text{THF}$. Aus der Mutterlauge erhält man durch Destillieren im HV bei $40-60^\circ\text{C}$ 0.486 g (72% d. Th.) Diazomethanderivat $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}(\text{N}_2)-\text{SiMe}^t\text{Bu}_2$ als gelbliches Öl.

Charakterisierung des Silaketimins:



farblose Kristalle



$^1\text{H-NMR}$ (i-TMS):

Chem. Verschiebung (ppm)

<u>Zuordnung</u>	<u>Pentan</u>	<u>Et_2O</u>
Me_2Si (6H)	0.263 (s)	0.241 (s)
$^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (27H)	1.048 (s)	verd.
$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ (4H)	4.420 (m)	4.168 (m)
$\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ (4H)	2.110 (m)	1.999 (m)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (e-TMS):

<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>
Me_2Si	- 2.000
$^t\text{Bu}_3\text{Si}$	10.300

Massenspektrum

Bei der massenspektroskopischen Vermessung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \cdot \text{THF}$ findet man lediglich die Signale von THF und dem Cyclodimeren von

$\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ (intensivstes Signal: $m/z = 485$ für $(\text{M}-\text{C}_4\text{H}_9)^+$). Offenbar ist das, nach Abtrennung des komplex gebundenen THF freigesetzte $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ äußerst labil und stabilisiert sich spontan zum erwähnten Oligomeren.

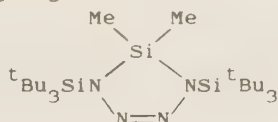
Derivatisierung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3 \cdot \text{THF}$

a) mit CH_3OH

Eine Probe der wie oben erhaltenen Reaktionslösung liefert auf Zusatz von überschüssigen CH_3OH in exothermer Reaktion das Addukt von CH_3OH an $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$. Nach Abziehen alles Leichtflüchtigen im HV und Aufnehmen des Rückstandes mit Benzol, zeigt das ^1H -NMR-Spektrum neben $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}(\text{N}_2)-\text{SiMe}^t\text{Bu}_2$ die Signale von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})-\text{NH}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ ¹⁴⁾.

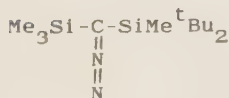
b) mit $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$

Zu einer Probe der wie oben erhaltenen Reaktionslösung wird $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$, gelöst in Et_2O , hinzugefügt. Nach einigen Stunden wird langsam eingeengt wobei sich Kristalle des Cycloadduktes von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ an $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ abscheiden:



Die erhaltene Verbindung wurde anhand ihres ^1H -NMR-Spektrums im Vergleich mit authentischen Proben identifiziert¹⁴⁾.

Charakterisierung des Diazomethanderivats:



gelbliches Öl
Sdp.: 40-45°C/HV

Analysen:	%C	%H	%N
ber.:	57.71	11.18	10.35
gef.:	59.54	11.63	10.28

$^1\text{H-NMR}$ (i-TMS):

Chem. Verschiebung (ppm)

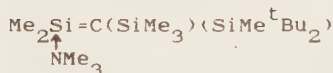
<u>Zuordnung</u>	<u>Et₂O</u>	<u>C₆H₆</u>
<u>Me</u> ^t Bu ₂ Si (3H)	0.010	-0.106
<u>Me</u> ₃ Si (9H)	0.195	0.119
<u>Me</u> ^t Bu ₂ Si (18H)	1.098	1.076

IR-Spektrum: ν (C=N=N): 2040 cm⁻¹(s)

Versuch 48: Umsetzung von Me₂Si-C(SiMe₃)(SiMe^tBu₂)·THF mit Me₃N

Zu einer Lösung von 0.52 g (1.4 mmol) Me₂Si-C(SiMe₃)(SiMe^tBu₂)·THF in 2.5 ml Et₂O kondensiert man bei -196°C 2.0 g (30 mmol) Me₃N. Nach Auftauen auf Raumtemperatur und Abziehen alles Flüchtigen im ÖV wird der Rückstand in 10 ml Pentan aufgenommen. Beim Abkühlen auf -78°C erhält man Me₂Si-C(SiMe₃)(SiMe^tBu₂)·NMe₃ in Form von farblosen Nadeln.

Charakterisierung:



farblose Kristalle
Schmp. 86-90°C(Z)

$^1\text{H-NMR}$ (i-TMS):

Chem. Verschiebung (ppm)

<u>Zuordnung</u>	<u>C₆H₆</u>	<u>Et₂O</u>	<u>Pentan</u>
Me ^t Bu ₂ Si (18H)	1.466	1.024	1.028
<u>Me</u> ^t Bu ₂ Si (3H)	0.341	0.101	0.112
<u>Me</u> ₂ Si (6H)	0.390	0.499	0.515
<u>Me</u> ₃ Si (9H)	0.613	0.163	0.188
<u>Me</u> ₃ N (9H)	1.891	2.627	2.553

$^{29}\text{Si-NMR}$ (i-TMS, Pentan):

<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>
Me ₂ Si	34.70
Me ₃ Si	10.80
Me ^t Bu ₂ Si	5.83

Versuch 49: Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{NMe}_3$

Eine 0.3 molare Lösung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{NMe}_3$ in Benzol wird im abgeschmolzenem NMR-Rohr auf 100°C erhitzt. Nach 48 h konnten lt. ^1H -NMR-Spektrum keine Zersetzungsprodukte gefunden werden.

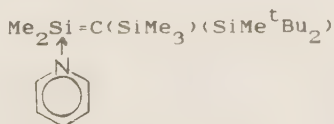
Versuch 50: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{NMe}_3$ mit CH_3OH

Zu einer Lösung von 0.1 g (0.27 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{NMe}_3$ in 1.0 ml Et_2O werden 0.1 ml CH_3OH gegeben. Unter Erwärmen und Me_3N -Gasentwicklung bildet sich quantitativ $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})\text{-CH}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$. Die Identität der erhaltenen Verbindung ergibt sich durch Vergleich des nach Einengen der Reaktionslösung im HV und Aufnehmen des Rückstandes mit CCl_4 gemessenen ^1H -NMR-Spektrums mit einer authentischen Probe (s. Versuch 34).

Versuch 51: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ mit Pyridin bei niedriger Temperatur

0.15 g (0.4 mmol) $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ in 0.5 ml Et_2O werden bei -78°C in einem NMR-Rohr mit 0.4 ml (5.0 mmol) Pyridin versetzt. Dabei bildet sich sofort eine kraftig rot bis rotbraun gefärbte Lösung. Von dieser wurde ein ^1H -NMR-Spektrum bei tiefer Temperatur angefertigt.

Charakterisierung:



^1H -NMR (i-TMS, Et_2O , -50°C):

Zuordnung Chem. Versch. (ppm)

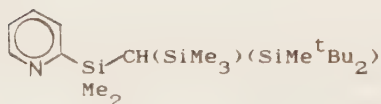
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (3H) -0.090

Me ₃ Si	(9H)	-0.090
Me ₂ Si	(2·3H)	0.255 u.0.223
Me ^t Bu ₂ Si	(2·9H)	0.616 u.1.041
HC-N	(2H)	9.423
HC-C-N	(2H)	8.352
HC-C-C-N	(1H)	7.943

Versuch 52: Umsetzung von Me₂Si=C(SiMe₃)(SiMe^tBu₂)·THF mit Pyridin bei hoher Temperatur

Eine wie in Versuch 51 bei -78°C dargestellte Lösung des Silaethen-Pyridin-Komplexes Me₂Si=C(SiMe₃)(SiMe^tBu₂)·C₅H₅N wird auf Raumtemperatur erwärmt, wobei rasche Entfärbung der ursprünglich roten Lösung eintritt. Nach Abziehen alles Leichtflüchtigen im HV und Destillieren bei 110°C erhält man ein farbloses Öl.

Charakterisierung:



farblos, flüssig
Sdp.: 110°C/HV

Analysen:	%C	%H	%N
ber.:	63.20	10.88	3.70
gef.:	63.01	8.81	3.34

¹H-NMR (i-TMS, CCl₄)

<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>
Me ^t Bu ₂ Si (3H)	0.016
Me ^t Bu ₂ Si (2·9H)	1.027 u.1.073
Me ₃ Si (9H)	0.046
Me ₂ Si (2·3H)	0.457 u.0.493
HC-Si (1H)	-0.031
Py -o (1H)	8.647
-m (2H)	7.418
-p (1H)	7.072

Massenspektrum (15 eV):

<u>m/z</u>	<u>rel. Intensität(%)</u>	<u>Ion</u>
379	0.0	M^+
364	6.1	$(M-CH_3)^+$
322	100.0	$(M-C_4H_9)^+$
301	9.8	$(M-C_5H_4N)^+$
259	73.2	$(M-C_5H_4N-C_3H_6)^+$
250	82.9	$(M-C_4H_9-C_5H_{12})^+$
217	8.5	$(M-C_5H_4N-2 \times C_3H_6)^+$
203	17.1	$(M-C_5H_4N-C_3H_6-C_4H_8)^+$

Versuch 53: Umsetzung von $Me_2Si=C(SiMe_3)(SiMe^tBu_2) \cdot THF$ mit Pyridin und Aceton

Eine Lösung von 0.26 g (0.7 mmol) $Me_2Si=C(SiMe_3)(SiMe^tBu_2) \cdot THF$ in 1.0 ml Et_2O wird bei $-78^\circ C$ mit 0.2 ml Pyridin versetzt, wobei sich die kräftig rote Lösung des Pyridin-Adduktes bildet. Nach Zusatz von 1.0 ml Aceton bemerkt man keine Änderung der Farbe. Beim Auftauen auf $-25^\circ C$ tritt innerhalb von 15 min. Entfärbung ein. Nach Abziehen alles Flüchtigen im HV und Aufnehmen des Rückstandes mit CCl_4 , zeigt das 1H -NMR-Spektrum die quantitative Bildung von $Me_2Si-CH(SiMe_3)(SiMe^tBu_2)$ (im Vergleich mit einer authentischen Probe, s. Versuch 41).



Versuch 54: Thermolyse von $tBu_2SiF-ClLi(SiMe_3)_2 \cdot xEt_2O$ in Gegenwart von Me_3SiCl

Zu reinem $tBu_2SiF-ClLi(SiMe_3)_2 \cdot xEt_2O$, dargestellt aus 0.3 g (0.75 mmol) $tBu_2SiF-CBr(SiMe_3)_2$ (s. Versuch 23), wird 1.0 ml Me_3SiCl gegeben. Die entstandene klare Lösung scheidet innerhalb 1 h ca. 0.03 g (94% d.Th.) $LiCl$ ab. Nach Abziehen alles Flüchtigen aus der filtrierten Reaktionslösung verbleibt ein gelblicher,

zähflüssiger Rückstand. Dieser enthält lt. ^1H -NMR-Spektrum einer Pentanolösung etwa 60-70% $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ neben einer Anzahl weiterer, unbekannter Produkte:

^1H -NMR des Rohproduktes (i-TMS, Pentan):

<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>
$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ (18H)	0.118-0.589 (s, sehr breit)
$\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ (18H)	1.016 (s)

Die Signale mit den Verschiebungen (ppm) 0.299, 0.283, 0.275, 0.261, 0.234, 0.188 und 0.171 können nicht zugeordnet werden.

Versuch 55: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ mit H_2O

Zu einer wie in Versuch 54 dargestellten Lösung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ in Pentan gibt man destilliertes H_2O . Unter Erwärmen bildet sich lt. ^1H -NMR-Spektrum das Einschleibungsprodukt von zwei Molekülen Silaethen in H_2O (Charakterisierung s. Versuch 33).

Versuch 56: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ mit THF

Zu einer wie in Versuch 54 dargestellten Lösung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ in Pentan fugt man THF. Nach Abziehen alles Flüchtigen wird der Rückstand mit Et_2O aufgenommen. Das ^1H NMR-Spektrum der Etherlösung zeigt die bekannten Signale von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ (Charakterisierung s. Versuch 32).

Versuch 57: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ mit Br_2

Zu einer wie in Versuch 54 dargestellten Lösung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ in Pentan gibt man Br_2 . Nach Abziehen alles Flüchtigen und Aufnehmen in CCl_4 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum

der CCl_4 -Lösung die bekannten Signale des Br_2 -Adduktes $\text{Me}_2\text{SiBr-CBr}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ (Charakterisierung s. Versuch 38).

Versuch 58: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ mit Isobuten

In eine wie in Versuch 54 dargestellte Lösung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ in Pentan leitet man unter Rühren bei -78°C Isobutengas. Nach Auftauen auf Raumtemperatur und Abziehen alles Flüchtigen wird der Rückstand mit CCl_4 aufgenommen. Das ^1H -NMR-Spektrum der CCl_4 -Lösung zeigt die bekannten Signale des Adduktes von zwei Molekülen Silaethen an Isobuten (Charakterisierung s. Versuch 40).

Versuch 59: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ mit Butadien

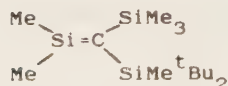
In eine wie in Versuch 54 dargestellte Lösung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ in Pentan leitet man unter Rühren bei -78°C Butadiengas. Nach Auftauen auf Raumtemperatur und Abziehen alles Flüchtigen wird der Rückstand mit CCl_4 aufgenommen. Das ^1H -NMR-Spektrum der CCl_4 -Lösung zeigt die bekannten Signale des $[2+4]$ -Cycloadduktes (Charakterisierung s. Versuch 42).

Versuch 60: Azeotropes Abschleppen von THF
aus $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ mit Benzol

Man kondensiert im HV das Benzol einer in einem Kolben A befindlichen Lösung aus 0.54 g (1.5 mmol) kristallisiertem $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)\cdot\text{THF}$ (Darstellung s. Versuch 32) und 25 ml wasserfreiem Benzol in einen auf -78°C gekühlten Kolben B, der 10 mmol reines LiBu als THF-Fänger enthält. Nach Kühlung von A auf -78°C und Erwärmen von B auf Raumtemperatur wird das Benzol wieder nach A zurückkondensiert. Man wiederholt den beschriebenen Vorgang 40mal und kondensiert dann auf den benzolfreien Rückstand

in A 1 ml wasserfreies Pentan. Die erhaltene Pentanlösung wird 2-3 Tage auf -90°C (Bildung von Kristallkeimen), dann auf -78°C gekühlt. Man gießt das Pentan von den gebildeten Kristallen ab und befreit letztere von verbleibendem Lösungsmittel im HV.

Charakterisierung:



farblos, flüssig

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, e-TMS, 30°C):

Chem.Verschiebung (ppm)

<u>Zuordnung</u>	<u>$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$</u>	<u>C_6D_6</u>	<u>Pentan</u>
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (18H)	1.260	1.190	1.016
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (3H)			
Me_2Si (6H)	0.550	0.441	0.360
Me_3Si (9H)	s.breit	breit	s.breit

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, e-TMS, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, -50°C):

Chem.Verschiebung (ppm):

<u>Zuordnung</u>	<u>$>\text{Si}=\text{C}<$</u>	<u>$>\text{Si}=\text{C}< \times \text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$</u>
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (18H)	1.086	1.172
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (3H)	0.346	0.119
Me_3Si (9H)	0.337	0.384
Me_2Si (6H)	0.441 u. 0.211	0.275

$^{13}\text{C-NMR}$ (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, -70°C):

<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>
$\text{C}=\text{Si}$ (1C)	77.20
CMe_3 (6C)	30.11
CMe_3 (2C)	21.80
SiMe_2 (2x1C)	-2.10 u. 10.81
SiMe_3 (3C)	7.06
SiMe^tBu_2 (1C)	5.85

^{29}Si -NMR (200 MHz, $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, -70°C):

<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>
<u>Si</u> =C	144.20
<u>Si</u> Me ^t Bu ₂	6.00
<u>Si</u> Me ₃	-4.60

Kristallstrukturdaten:

$\text{Si}_3\text{C}_{15}\text{H}_{36}$, $M_r = 300.71$; orthorhomb., Raumgruppe $p2_12_12_1$, $a = 8.109(1)$
 $b = 14.886(2)$, $c = 16.470(2)$ Å, $V = 1988.10$ Å³, $d_{\text{ber.}} = 1.005$ g/cm³
für $Z = 4.3378$ gemessene Reflexe, davon 2928 unabhängig ($h \cdot k \cdot l$
und Friedel Paare, $(\sin / \lambda)_{\text{max.}} = 0.572$, ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, Mo-K α ,
 $\lambda = 0.71069$ Å, $F(000) = 672$, $T = -35^\circ\text{C}$). Strukturlösung durch direkte
Methoden (MULTAN 80); $R = 0.055$, $R_w = 0.053$ ($w = k/\sigma^2(F_o)$, $k = 1.8$
im letzten Zyklus) für 163 verfeinerte Parameter und 2447 Struktur-
faktoren mit $F_o > 4.0\sigma(F_o)$ (volle Matrix, Nicht-H-Atome anisotrop,
H-Atome konstant, $\Delta\rho_{\text{max.}}(\text{final}) = +0.45/-0.36$ e/Å³, SHELX 76).
Die Verfeinerung der enantiomorphen Struktur ergab keine signifi-
kanten Unterschiede.

Versuch 61: Thermolyse von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ und $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$

Eine Lösung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot \text{THF}$ bzw.
 $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ in Pentan oder Benzol wird im abge-
schmolzenem NMR-Rohr auf 65°C erhitzt. Nach etwa 3-4 Tagen hat
lt. ^1H -NMR-Spektrum die Bildung von Thermolyseprodukten stattge-
funden. Das Spektrum der Reaktionslösung ist dabei im Falle des
 $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ mit demjenigen des $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot$
THF identisch:

^1H -NMR-Spektren der Reaktionslösungen (i-TMS):

Chem. Verschiebung (ppm):

<u>Zuordnung</u>	<u>Pentan</u>	<u>Benzol</u>
<u>t</u> Bu-Signale	0.993	1.079 [*])
	1.008 [*])	1.005

	1.027 (breit)	1.103 (d?)
		1.149 (d?)
<u>Me-Si-Signale</u>	0.149	0.231
	0.220 ^{*)}	0.242
	0.248	0.268
	0.464-0.283	0.305 ^{*)}
	(nicht exact)	0.315
	aufgelöst)	0.387
		0.441
		0.470-0.630 (nicht exact aufgelöst)
Vinyl-H	4.470 (m)	4.630 (m)
Allyl-H	1.894 (m)	1.859 (m)

^{*)} Hauptsignale

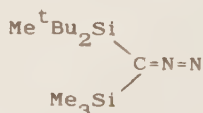
Versuch 62: Umsetzung von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ mit $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$

Eine Lösung von 0.05 g (0.17 mmol) reinem $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ in 0.35 ml $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ wird bei -78°C auf 0.043 g (0.18 mmol) $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ getropft (NMR-Rohr). Das Silylazid löst sich nur sehr schwer auf, da offenbar die an der Oberfläche der Kristalle einsetzende Reaktion schwerer lösliche Produkte liefert. Die im Bereich von -40°C - Raumtemperatur gemessenen ^1H -NMR-Spektren deuten auf das Entstehen des Diazomethan-Derivats $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}(\text{N}_2)\text{SiMe}^t\text{Bu}_2$ (Charakterisierung s. Versuch 47), sowie das durch Reaktion von zwischenzeitlich gebildetem $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3$ mit $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ entstandene Tetrazen¹⁴⁾: somit wurden für ein Äquivalent $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ zwei Äquivalente Silylazid $^t\text{Bu}_3\text{SiN}_3$ verbraucht. Dementsprechend bleibt die Hälfte des Silaethens unumgesetzt.

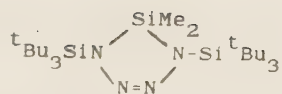
^1H -NMR der Reaktionslösung (i-TMS, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, 30°C):

<u>Zuordnung</u>	<u>Chem. Versch. (ppm)</u>	<u>Verbindung</u>
------------------	----------------------------	-------------------

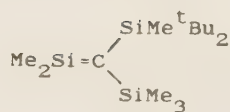
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (3H)	-0.111
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$ (18H)	1.060
Me_3Si (9H)	0.120



Me_2Si	(6H)	0.532
tBu_3Si	(54H)	1.207



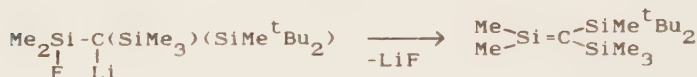
Me_2Si	(6H)	} 0.400 (breit)
Me_3Si	(9H)	
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$	(3H)	
$\text{Me}^t\text{Bu}_2\text{Si}$	(18H)	



D. Zusammenfassung der Ergebnisse

1. Synthese eines stabilen Silaethens

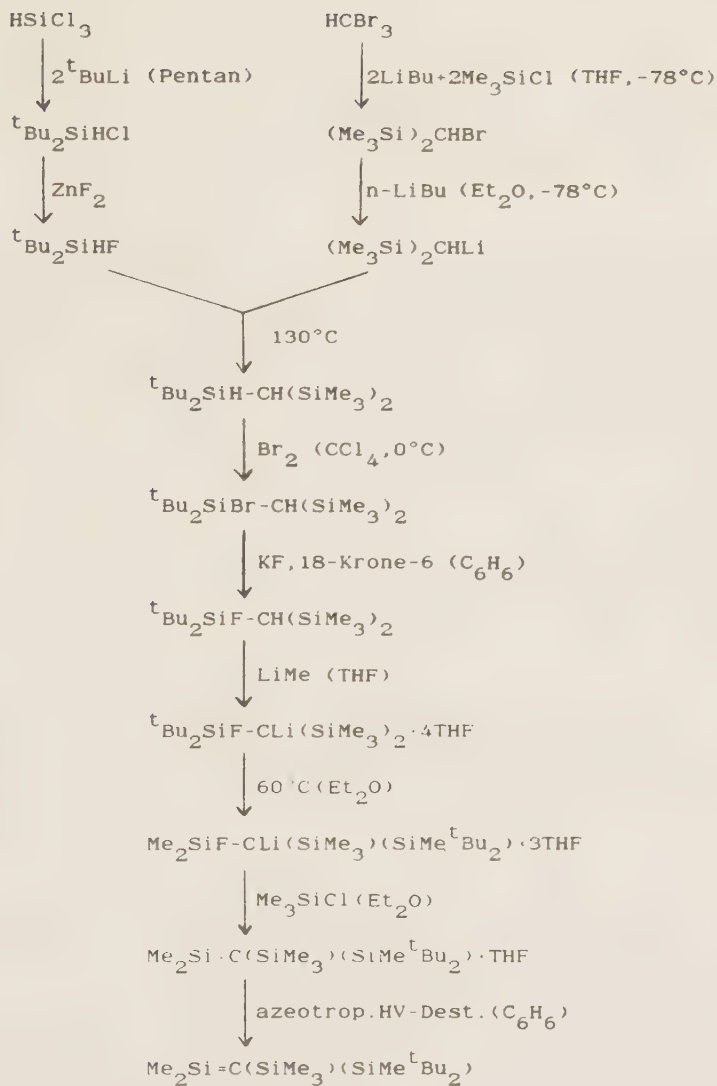
Die im Arbeitskreis eingehend untersuchte Salzeliminierungs-
methode, welche die Synthese des instabilen Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$
nach: $\text{Me}_2\text{SiX}\cdot\text{Cl}(\text{SiMe}_3)_2 \xrightarrow{-\text{LiX}} (\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2)$ ($\text{X} = \text{Halogen}$)
ermöglichte, läßt sich, wie gefunden wurde, zur Darstellung des
Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ nutzen, welches bei Raum-
temperatur noch metastabil ist:



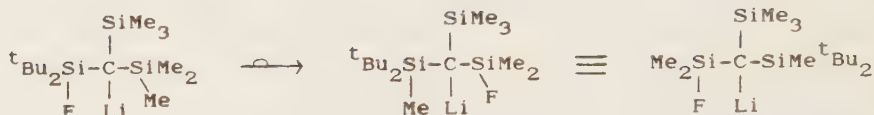
Die Synthese des Silaethens ist auf der folgenden Seite zusammenfassend wiedergegeben.

Da ursprünglich nicht das genannte Molekül, sondern das Verbindungsisomere $^t\text{Bu}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ erzeugt werden sollte, wurden zunächst die Verbindungen $^t\text{Bu}_2\text{SiX}\cdot\text{CY}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{F}$; $\text{Y} = \text{H}, \text{Br}$) synthetisiert, von denen erwartet wurde, daß sie sich mit Lithiumorganylen LiR ($\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}$) unter Austausch von Wasserstoff bzw. Brom gegen Lithium in die Silaethenvorstufen $^t\text{Bu}_2\text{SiX}\cdot\text{Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ umwandeln wurden. Tatsächlich konnte auf diesem Wege $^t\text{Bu}_2\text{SiF}\cdot\text{Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ erhalten werden.

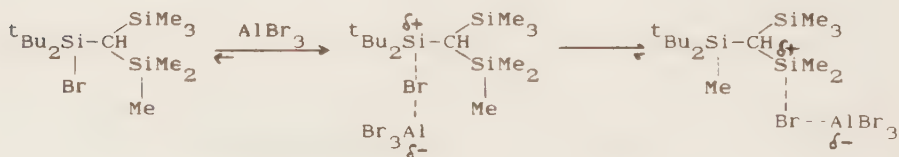
Wie aus dem Syntheschema ersichtlich ist, lagert sich $^t\text{Bu}_2\text{SiF}\cdot\text{Cl}(\text{SiMe}_3)_2 \cdot 4\text{THF}$ thermisch unter Vertauschung von Fluor und einer Methylgruppe zum Isomeren $\text{Me}_2\text{SiF}\cdot\text{Cl}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2) \cdot 3\text{THF}$ um, so daß letztendlich auch das "umgelagerte" Silaethen ent-



steht:



Der im Zusammenhang mit den Systemen ${}^t\text{Bu}_2\text{SiX-CY}(\text{SiMe}_3)_2$ mehrfach beobachtete X/Me-Austausch wird offenbar immer dann ausgelöst, wenn sich die Koordinationszahl des unterstrichenen Sili-
ciumatoms von 4 auf 3 verringert. Die Umlagerung läßt sich dem-
zufolge etwa durch Lewis-Säuren, die zu einer heterolytischen
Trennung der SiX-Bindung fähig sind, einleiten. Im Falle von
 ${}^t\text{Bu}_2\text{SiF-Cl}(\text{SiMe}_3)_2$ wirkt etwa Li^+ als Lewis-Säure. Als weiteres
Beispiel für eine Umlagerung sei die AlBr_3 -katalysierte Umset-
zung von ${}^t\text{Bu}_2\text{SiBr-CH}(\text{SiMe}_3)_2$ genannt:



Die Triebkraft der Umlagerungsreaktion dürfte in einer Verrin-
gerung sterischer Wechselwirkungen liegen.

Wie groß die sterischen Wechselwirkungen der Substituenten
 ${}^t\text{Bu}$ und Me_3Si in den nicht umgelagerten Verbindungen ${}^t\text{Bu}_2\text{SiX-}$
 $\text{CY}(\text{SiMe}_3)_2$ tatsächlich sind, zeigt sich in eindrucksvoller Wei-
se im Auftreten von gauche/trans-Rotameren aufgrund der Rota-
tionshinderung um die betrachtete Si-C-Molekülachse. Dabei spielt
die Größe der Reste X und Y insofern eine Rolle, als bei klei-

nen Substituenten (X,Y= H) vorzugsweise gauche-Rotamere, bei voluminöseren Substituenten (X,Y= Br, Me) vorzugsweise trans-Rotamere auftreten.

Bei den umgelagerten Verbindungen $\text{Me}_2\text{SiX-CY}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ beobachtet man keine Rotameren: die sterische Behinderung in letzteren Verbindungen ist deutlich kleiner als im Falle ersterer Verbindungen.

Es sollten dementsprechend auch im $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ die sterischen Wechselwirkungen vergleichsweise klein sein, so daß die Molekülgeometrie des metastabilen Silaethens im Bereich der Si=C-Doppelbindung derjenigen kleiner, instabiler Silaethene ($\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$) nahe kommen dürfte.

2. Struktur und Reaktivität von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$

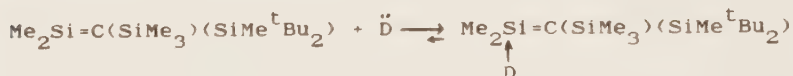
Die Kristallstrukturanalyse des metastabilen Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ ergab einen gegenüber Si-C-Einfachbindungen um 11% verkleinerten Bindungsabstand von 1.702 Å (vorausgerechnet für sterisch unbelastete Silaethene wie $\text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}=\text{CH}_2$: 1.69-1.70 Å).

Für einen mit Ethenen vergleichbaren Bindungszustand im Silaethen spricht weiterhin die Planarität der Si=C-Gruppe. Die bei tiefer Temperatur (-70°C) gemessenen ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Verschiebungen der ungesättigten Verbindungsatome (^{13}C : 77.2 ppm; ^{29}Si : 144.2 ppm) sind gut mit einer sp^2 -Hybridisierung dieser Zentren vereinbar. Die bei höheren Temperaturen (-50 bis +100°C) gemessenen ^1H -NMR-Spektren lassen auf eine fluktuierende Struktur, gekennzeichnet durch einen raschen Methylwanderungsprozess schließen:



Durch diese Methylwanderung wird formal des Koordinationsdefizit des ungesättigten Siliciumatoms im Mittel vermindert.

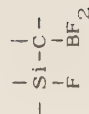
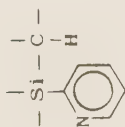
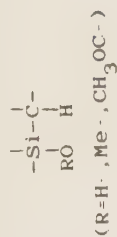
In diesem Sinne addiert $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ begierig Donoren wie THF, NMe_3 , Pyridin (Bildung von Silaethen-Donor-Komplexen):



Die Kristallstrukturanalyse des Tetrahydrofuranats ergab einen hinsichtlich des unkomplexierten Moleküls etwas vergrößerten SiC-Abstand (1.747 Å), eine verzerrt tetraedrische Koordination des ungesättigten Siliciums sowie eine Verdrillung um die SiC-Bindung (22.4°).

Die reversible Bildung von Silaethen-Donor-Komplexen dürfte bei vielen Reaktionen des Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ der einleitende Reaktionsschritt sein, und zwar insbesondere dann, wenn die Reaktanden über basische Zentren mit einsamen Elektronenpaaren verfügen. Eine primäre Adduktbildung konnte am Beispiel der Einschleusungsreaktionen von $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ in RO-H-Bindungen wahrscheinlich gemacht werden.

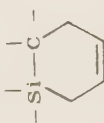
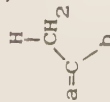
Das metastabile Silaethen $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ weist - trotz sterischer Abschirmung im Bereich der Si=C-Doppelbindung - eine hohe Reaktivität auf, die mit der Reaktivität des instabilen Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$ vergleichbar ist und lediglich im Falle sterisch sehr anspruchsvoller Fänger verkleinert ist. Das auf der nächsten Seite wiedergegebene Reaktionsschema soll einen Überblick über wichtigste untersuchte Reaktionen geben:



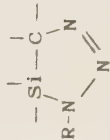
Insertionsreaktionen



elektrocyclische Reaktionen



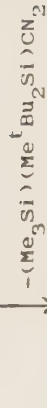
(2+4)-Cycloaddition



(2+3)-Cycloadditionen

En-Reaktionen

a	CH ₂	CH ₂	O
b	H	CH ₃	CH ₃



3. Ausblick

Die im Falle des metastabilen Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ beobachteten Lewis-Säure/Base-Komplexe mit den Donoren THF, NMe_3 , Pyridin, lassen es als möglich erscheinen, daß auch instabile Silaethene (z.B. $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)_2$) bzw. ganz allgemein ungesättigte Siliciumverbindungen in Form analoger Komplexe kinetisch stabilisierbar sind (vgl. hierzu im Reaktionsschema die Bildung eines metastabilen Silaketimin-THF-ats $\text{Me}_2\text{Si}=\text{N}-\text{Si}^t\text{Bu}_3\cdot\text{THF}$). Somit wären basische Moleküle, sofern sie nicht - über die reversible Adduktbildung hinausgehend - zu irreversiblen Endprodukten abreagieren, ideale "Speicher" für ungesättigte Silicium-Verbindungen. Darüberhinaus besteht natürlich die Hoffnung, daß sich im Zuge von Metathese-Reaktionen des metastabilen Silaethens $\text{Me}_2\text{Si}=\text{C}(\text{SiMe}_3)(\text{SiMe}^t\text{Bu}_2)$ mit anderen ungesättigten Systemen weitere ungesättigte Silicium-Verbindungen aufbauen lassen.

Literaturverzeichnis

- 1.a) M.Weidenbruch, W.Peter, Angew. Chem. 87, 470 (1975)
b) M.Weidenbruch, H.Pesel, W.Peter, R.Steichen
J.Organomet.Chem. 9, 141 (1977)
2. D.Seyferth, R.L.Lamberth, E.M.Hanson
J.Organomet.Chem. 24, 647 (1970)
- 3.a) R.L.Merker, M.J.Scott, J.Organomet.Chem. 4, 98 (1965)
b) M.A.Cook, C.Eaborn, A.E.Jukes, D.R.M.Walton
J.Organomet.Chem. 24, 529 (1970)
- 4.a) A.G.Brook, J.W.Harris, I.Lennon, M. El-Sheikh
J.Am.Chem.Soc. 101, 83 (1979)
b) A.G.Brook, S.C.Nyburg, W.F.Reynolds, Y.C.Poon, Y.M.Chang,
J.-S. Lee, J.-P. Picard,
J.Am.Chem.Soc. 101 6750 (1979)
5. P.J.Davidson, D.M.Harris, H.F.Lappert
J.Chem.Soc.,Dalton Trans., 2268 (1976)
6. A.G.Brook, S.C.Nyburg, F.Abdesaken, B.Gutekunst, G.Gutekunst,
R.Krishna, M.R.Kallury, Y.C.Poon, Y.M.Chang, W.Wong-Ng
J.Am.Chem.Soc. 104, 5667 (1982)
7. H.F.Schaefer III, Acc.Chem.Res. 15, 283 (1982)
8. M.G.Voronkov, V.P.Mileshkevich, Yu.A.Yuzhelevskii
The Siloxane Bond, Consultant Bureau, New York (1978) 11-20
9. M.Miller, J.H.Clark
J.Chem.Soc.,Chem.Comm., 1318 (1982)
10. T.Sugawara, M.Yudasaka, Y.Yokoyoma, T.Fujiyama, H.Imawura
J.Phys.Chem., 86, 2705 (1982)
- 11.a) G.Wittig, Pure Appl.Chem. 7, 173 (1963)
b) G.Wittig, Angew.Chem.Intern.Ed.Engl., 4, 731 (1965)

- 12.a) C.Eaborn, P.B.Hitchcock, J.D.Smith, A.C.Sullivan
J.Chem.Soc.,Chem.Comm., 827 (1983)
- b) C.Eaborn, P.B.Hitchcock, J.D.Smith, A.C.Sullivan
J.Chem.Soc.,Chem.Comm., 1390 (1983)
- 13.a) N.Wiberg, G.Preiner, O.Schieda
Chem.Ber. 114, 2087 (1981)
- b) N.Wiberg, G.Preiner, O.Schieda
Chem.Ber. 114, 3518 (1981)
- c) N.Wiberg, G.Preiner, O.Schieda, G.Fischer
Chem.Ber. 114, 3505 (1981)
14. P.Karampatses, Dissertation in Vorbereitung
15. M.Hesse, H.Meier, B.Zeehr
"Spektroskopische Methoden in der Org. Chemie"
16. N.S.Nametkin, L.E.Gusel'nikov et al.
Dokl.Akad.Nauk SSSR, 171, 630 (1966)
- 17.a) L.E.Gusel'nikov, N.S.Nametkin, Chem.Rev. 79 Nr.6 (1979)
- b) N.Wiberg, J.Organomet.Chem., 273, 141 (1984)
18. G.Märkl, D.Rudnik, Tetrahedron Lett., 1405 (1980)
19. V.Bazant, V.Chvalovsky, J.Rathonsky
Organosilicon Compounds, Academic Press, New York 1965, 179
20. O.Ermer S.Lifson, Tetrahedron 30, 2425 (1974)
21. H.H.Karsch, G.Müller, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 569 (1984)
22. M.Bonamico, G.Dessy, J.Chem.Soc. A, 1786 (1967)
23. M.Bonamico, G.Dessy, J.Chem.Soc. A, 291 (1968)
24. M.A.Vincent, H.F.Schaefer, A.Schier, H.Schmidbaur
J.Am.Chem.Soc., 105, 3806 (1983)
25. M.-H.Whangbo, S.Wolfe, F.Bernardi
Can.J.Chem., 53, 3040 (1975)
26. H.Schmidbaur, K.Deschler, B.Milewski-Mahrle
Chem.Ber. 116, 1393 (1983)

27. Y.Yoshioka, J.D.Goddard, H.F.Schaefer
J.Am.Chem.Soc., 103, 2452 (1983)
28. Y.Yoshioka, J.D.Goddard, H.F.Schaefer
J.Am.Chem.Soc. 103, 7366 (1981)
29. N.Wiberg, G.Wagner, G.Müller, G.Müller, J.Riede
J.Organomet.Chem. 271, 381 (1984)
30. R.W.Kilb, L.Pierce, J.Chem.Phys., 27, 108 (1957)
31. A.G.Brook et al., J.Am.Chem.Soc., 104, 5667 (1982)

Lebenslauf

Gerhard Wagner

geboren am 24.07.1953 in Unsernherrn/Ingolstadt

Eltern: Johann Wagner, Postbeamter

Christa Wagner, geb. Paul

Ehefrau: Irmengard Wagner, geb. Grimm

1959-1963 Volksschule an der Schrobenhausenerstr., München

1963-1972 Adolf-Weber-Gymnasium, München

1973-1974 Grundwehrdienst

Ab 1974 Studium der Chemie an der Uni München

1977 (Mai) Diplomvorprüfung

1979 (Nov) Diplomhauptprüfung

1980 (Jan)-

1980 (Sep) Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie
der Uni München bei Prof. Dr. N. Wiberg

1981-1984 (Dez.) Doktorarbeit am Institut für Anorganische Chemie
der Uni München bei Prof. Dr. N. Wiberg

